





BIBLIOTECA PROVINCIALE

Armadio

17



Palchetto

Num.° d' ordine

14522

NAZIONALE
B. Prov.

VITT. EM. III

I
1621

NAPOLI

B. Prov.

I

1621



TRATTATO
DI
CHIMICA

607809 SBN

TRATTATO
DI
CHIMICA

APPLICATA ALLE ARTI

DEL SIGNOR

DUMAS

VOLUME TERZO



MILANO

PRESSO LA DITTA STELLA E FIGLI

MDCCCXXXIII

per conto dell'Editore.



103892

MILANO

COI TIPI DI ALESSANDRO DOZIO

vicino a S. Bartolomeo lungo il Naviglio di Porta Nuova.





TRATTATO DI CHIMICA

APPLICATA ALLE ARTI



LIBRO SESTO

CAPITOLO I.

MANGANESE ; COMPOSTI BINARJ E SALINI DI QUESTO METALLO.

1626. **IL** perossido naturale di manganese, noto da lungo tempo, veniva adoperato nelle manifatture di vetro e di smalto, senza che se ne conoscesse la natura. Per la somiglianza esterna di questo minerale col ferro magnetico, fu dagli antichi chimici chiamato *magnesia nigra*, *magnesia nera*. Si è ad uno dei lavori i più importanti dell' illustre Schéele che è dovuta la vera determinazione del manganese, che egli descrisse e studiò come un ossido metallico nel 1774. Poco tempo dopo, Gahn giunse ad estrarre il metallo stesso, e quindi venne fissata l'opinione dei chimici su questo soggetto.

Il manganese combinato col carbonio, poichè non è conosciuto che allo stato di carburo, possiede un colore ar-

gentino che tende al grigio, e rassomiglia alla ghisa bianca. È fragile, durissimo e di color grigio bianco; la sua densità è di 8,013. Entra assai difficilmente in fusione, e quantunque la sua fusibilità sia aumentata per la sua unione col carbonio non si fonde che ad un grado di calore capace di fondere il ferro puro. La sua durezza è tale che segna l'acciajo temperato. Assorbe l'ossigeno con una facilità singolare; si ossida all'aria, e non può essere conservato a lungo senza che si appanni. Decompone l'acqua anche alla temperatura ordinaria. L'umidità dell'alto basta per ossidarlo; quindi quando viene toccato colle dita umide, esala un odore di idrogeno puzzolente, che le dita ritengono per molto tempo. Non si può conservarlo nè in fiaschi ben chiusi, nè nell'acqua; bisogna metterlo nell'olio di nafta come il potassio ed il sodio.

È facilmente solubile negli acidi, anche negli acidi vegetabili; decompone l'acqua sotto la loro influenza, assorbe l'ossigeno e forma dei sali di protossido. L'acido nitrico lo intacca con energia. Se viene riscaldato con celerità, la combinazione ha luogo con detonazione e deflagrazione. Si forma dell'ammoniaca, perchè l'acqua viene decomposta nello stesso tempo dell'acido, come collo stagno. L'acido zolfurico discioglie il manganese senza sviluppo di gas, venendo lo zolfo posto a nudo.

Rimane quasi sempre, dopo l'azione degli acidi, del carburo di manganese che Wollaston ha ottenuto in particelle micacee simili alla grafite.

1627. *Protossido di manganese.* Il protossido di manganese è verde oliva o verde d'erba. Per prepararlo, si fa passare una corrente d'idrogeno sul deutossido od anche sul perossido. La riduzione si forma, tosto che la materia è trasformata in protossido. Si può operare la riduzione in un tubo di vetro.

Non bisogna estrarre il protossido che quando sia ben freddo, perchè altrimenti assorbirebbe l'ossigeno dell'aria e si convertirebbe in deutossido. Non si conosce se sia fusibile; si combina coll'ossigeno mediante la calcinazione, e decompone l'acqua col calore. Si discioglie negli acidi anche dopo di essere stato calcinato. Si riduce col carbone a 150.° del pirometro di Wedgwood; la cementazione non produce questa riduzione che difficilmente.

Il protossido di manganese si combina coll'acqua e forma un idrato bianco che, esposto all'aria, si altera, ed assorbe dell'ossigeno e dell'acido carbonico; questo idrato, essicato, od umido si discioglie negli acidi. Allo stato nascente, si discioglie nell'ammoniaca.

BINARI E SALINI.

7

Si prepara in grandi masse, calcinando un ossido qualunque di manganese in un crogiuolo con carbone in quantità conveniente e calcolata. Se ne fa uso per preparare i sali di protossido di manganese. Si fa agire l'acido a poco a poco per non disciogliere tutto il protossido, e siccome il protossido fa meglio le funzioni di base degli altri ossidi di manganese, così si ha la certezza di non disciogliere traccia alcuna di quest'ultimo sinchè rimane del protossido nel residuo. Il protossido di manganese contiene

1 at. manganese	355,7	oppure	78,06
1 at. ossigeno	100,0		21,94
	455,7		100,00

1628. *Deutossido di manganese* od *ossido rosso*, così chiamato a causa del suo colore. In massa è di un rosso intenso quasi nero; molto diviso, è di un rosso vivo come l'ossido rosso di ferro. È inalterabile col calore, e colla calcinazione. Gli acidi potenti lo disciogliono compintamente, quando sono concentrati; diluiti lo disciogliono a caldo. Gli acidi vegetabili l'intaccano col sussidio del calore come i precedenti. È formato di

3 at. manganese	1067,1	oppure	72,75
4 at. ossigeno	400,0		27,25
	1467,1		100,00

Si può considerarlo come formato di 1 at. di protossido e di 2 at. di deutossido, oppure di 2 protossido ed 1 perossido.

Quando si calcina fortemente un ossido di manganese, si ottiene l'ossido rosso. L'acido nitrico, intaccandolo, forma del nitrato di protossido e del perossido che rimane.

Il deutossido di manganese naturale è noto sotto il nome di *haussmanite*. La sua forma fondamentale è una piramide a quattro facce, isoscele. Questo minerale non ha uno splendore interamente metallico. Il suo colore è di un nero bruno; quello della sua polvere di un bruno castagna; la sua densità è eguale a 4,722. Ecco l'analisi di questo minerale che trovai nella formazione di porfido d'Ilfeld.

	Turner
Deutossido di manganese	98,3
Acqua	0,4
Barite	0,1
Silice	0,3

99,1

1629. *Sesquiossido di manganese.* È bruno nerastro ; la sua polvere è senza splendore ; permanente alla temperatura ordinaria, e si decompone a calor rosso ; perde l'ossigeno e si riduce in ossido rosso. L'acido nitrico poco concentrato lo intacca debolmente anche a caldo ; concentrato lascia del perossido e forma del nitrato di protossido. Gli acidi forti producono dei sali di protossido con isviluppamento d'ossigeno. L'acido idroclorico lo discioglie con isviluppo di cloro e forma del protocloruro. L'acido zolfoso lo discioglie a freddo senza sviluppo di gaz ; si forma un zolfato ed un ipozolfato. Gli acidi vegetabili lo decompongono con formazione di acido carbonico. La stessa reazione ha luogo cogli acidi minerali , quando si aggiunga della gomma o dello zucchero.

Contiene

2 at. manganese	711,5	oppure	70,34
3 at. ossigeno .	300,0		29,66
	1011,5		100,00

Il sesquiossido di manganese forma diversi idrati ; quello che si prepara artificialmente è una polvere nera brunnastria ; si decompone prima di giungere alla temperatura rossa, perde la sua acqua , e lascia del sesquiossido secco e puro ; si comporta cogli acidi come il sesquiossido secco ; ma ne è intaccato più facilmente. Quando si tratta questo idrato od anche l'ossido secco col cloro, si forma del cloruro e dell'idrato di perossido insolubile.

È difficile di ottenere l'idrato di sesquiossido puro ; per prepararlo si fa passare una corrente di cloro a traverso dell'acqua ritenente in sospensione del carbonato di protossido di manganese. Si forma del protocloruro e dell'idrato di sesquiossido. Bisogna agitare continuamente e lasciare un eccesso di carbonato. Si lava, e si separa il carbonato di protossido in eccesso, coll'acido nitrico molto diluito ; si lava il residuo, e si essicca ad un calor dolce.

L'idrato di sesquiossido di manganese naturale è stato descritto sotto il nome di *manganite*. Questo idrato cristallizza in prismi a quattro od otto facce ; i cristalli sono spesso emitropi. Questo minerale possiede lo splendor metallico. È di color nero brunastro ; la sua densità è eguale 4,312 , e riga lo spato fluore.

Contiene

	Vauquelin	Berthier	Klaproth	Turner	
Sesquiossido di man.	82	81,7	92,75	89,9	1 at. 1011
Acqua	5	7,8	7,00	10,1	2 at. 112
Carbonato di calce	7	0,0			
Silice	6	5,0	99,75	100,0	1123
Perossido di ferro	0	5,5			
	100	100,0			

Incontrasi questo idrato a Laveline nei Vosges; e trovasi allo stato amorfo. Non si può adoperarlo per preparare l'ossigeno, poichè ne fornisce una piccolissima quantità; ma può servire per le vetrerie e pei fabbricatori di cloro. Si è questa varietà che venne analizzata da Vauquelin e da Berthier. Klaproth ha esaminato una varietà in bellissimi cristalli che si trova a Ilefeld presso l'Harz, e che è la più pura.

Evvi anche un altro idrato naturale di sesquiossido di manganese. Questo idrato tenuto in sospensione nell'acqua, si presenta qualche volta sotto forma di poltiglia che trasuda dalle fessure delle rocce intaccate nei lavori delle miniere. Si è senza dubbio questo liquido che, assorbito per attrazione capillare, penetra nelle rocce che incontra e depone il manganese nelle loro fessure in modo da produrre tutti i disegni in erborizzazione che si osservano così spesso nei calcari, nelle marne ecc. Questo liquore abbandonato all'aria si essica e lascia per residuo l'idrato di manganese in polvere nera e finissima. Klaproth ha esaminato il residuo procedente da un trapelamento delle miniere dell'Harz.

Vi ha ritrovato

Sesquiossido di manganese	68,0	} = 22,5 ossigeno
Perossido di ferro	6,5	
Acqua	17,5	} = 15,0 id.
Carbone	1,0	
Barite	1,0	
Silice	8,0	
	102,0	

1630. *Perossido di manganese.* Il perossido di manganese puro incontrasi in natura in masse cristalline od in aghi prismatici, dotati dello splendore metallico al maggior grado. È nero; la sua polvere lo è pure. Viene facilmente decomposto a calor rosso, e si trasforma in sesquiossido. A rosso

bianco viene ridotto allo stato di deutossido; e col carbone viene ricondotto allo stato di protossido. Il cloro non ha azione su di esso; gli acidi deboli ne hanno poco. Gli acidi vegetabili lo decompongono col sussidio del calore. L'acido idro-clorico lo decompone con isviluppamento di cloro, e si produce del protocloruro di manganese. L'acido nitrico debole non ha azione su di esso; molto concentrato e bollente, forma un poco di nitrato di protossido, e sviluppa dell'ossigeno, ma la sua azione è assai debole. Gli acidi zolforico, fosforico molto concentrati lo decompongono interamente con isviluppo d'ossigeno, e rimangono per residuo dei sali di protossido.

Il perossido di manganese contiene

1 at. manganese	355,7 oppure	64,01
2 at. Ossigeno . .	200,0	35,99
	555,7	100,00

L'idrato di perossido è decomposto dagli acidi energici diluiti, e forma con essi dei sali di protossido. L'acido zolforoso lo discioglie a freddo: si forma un zolfato ed un ipozolfato di protossido. L'idrato di perossido si prepara come quello di deutossido, con questa differenza però che si deve far passare un grande eccesso di cloro che trasforma l'idrato di deutossido in idrato di perossido. Si può anche preparare l'idrato di perossido col far bollire dell'acido nitrico sull'ossido rosso. Questi due idrati non sono di eguale composizione. Ecco la loro analisi fatta dal signor Berthier

	col cloro	coll'acido nitrico
Deutossido	77	84,0
Ossigeno . .	11	11,5
Acqua. . .	12	4,5
	100	100,0

Ecco l'analisi di alcune varietà di perossido di manganese naturale.

	Crettnich (1)	Timnr (1)	Calvéron (1)	Moravia (2)	(3)
Perossido di mang.	93,8	84,0	72,7	99,25	97,8
Perossido di ferro	1,0	2,0	1,0	0,00	0,0
Ossido di rame .	tracce	tracce	tracce	0,00	0,0
Carbonato di calce	0,0	9,0	24,0	0,00	0,0
Silice	4,0	4,0	1,2	0,00	0,5
Barite	0,0	0,0	0,0	0,00	0,5
Acqua.	1,2	1,0	1,1	0,50	1,1
	10,00	100,0	100,0	99,75	99,9

(1) Berthier. — (2) Klaproth. — (3) Turner.

1631. *Manganese baritico.* Trovansi spesso negli ossidi di manganese delle tracce di barite che erano già state avvertite da Schéele. Ma alcune varietà, come fu verificato da Vauquelin per quella di Romanèche, ne contengono grande quantità. Ecco l'analisi di alcuni minerali di questo genere

	Perigueux	Romanèche		Romanèche
		compatto	terroso	
Dentossido di manganese.	64,1	68,8	70,3	71,0
Ossigeno	7,5	7,1	6,7	7,2
Acqua	7,0	5,0	4,6	4,1
Barite	4,6	16,0	12,8	16,7
Perossido di ferro . . .	6,8	0,5	0,0	0,0
Silice	10,0	2,6	5,6	1,0
	100,0	100,0	100,0	100,0

Questa varietà chiamata *psilomelano*, contiene allo stato di miscuglio dell'argilla, dell'idrato di ferro, dell'idrato di sesquiossido di manganese e del perossido di manganese. È dunque assai difficile di farsi un'idea giusta dello stato in cui la barite vi si ritrova. Ecco alcune osservazioni del signor Berthier sul minerale di Romanèche.

Il calore fa sviluppare dell'acqua e dell'ossigeno. Ma il manganese viene ridotto più difficilmente allo stato di deutossido che quando non contiene barite. Il carbone lo riconduce allo stato di protossido; la barite si ritrova allora trasformata in barite caustica ed in carbonato di barite.

La potassa, il carbonato di potassa in soluzioni concentrate e bollenti non hanno azione su di esso. L'acido nitrico concentrato e freddo non lo intacca; bollente, ne discioglie un poco con sviluppo di ossigeno. Il protossido di manganese che si forma e la barite disciolta si trovano nel liquore in quantità proporzionali a quelle contenute nel minerale. Il minerale calcinato si lascia intaccare al contrario facilmente da questo acido a freddo. Ma allora la barite sola si discioglie ed il deutossido di manganese si depone. L'acido acetico toglie una parte della barite dal minerale calcinato. L'acqua stessa ne discioglie qualche poco. Il minerale calcinato con carbone si discioglie per intero negli acidi e cede all'acqua una grande quantità di barite.

È molto singolare che nella calcinazione di questo minerale non si formi del manganesiato di barite; poichè tutte le condizioni trovansi riunite, essendovi un ossido di manganese della barite e dell'idrogeno.

Il signor Berthier crede che queato minerale consista in un miscuglio di sesquiossido idrato con un composto di perossido e di barite. Questa supposizione rende ragione, in fatti, delle sue principali proprietà.

Acidi del manganese.

1632. Schéele ha fatto vedere da lungo tempo, che se si riscalda a rosso un ossido qualunque di manganese con un alcali idrato, al contatto dell'aria, si forma un composto particolare che venne riconosciuto per un manganese alcalino. La sostanza che si ottiene in tal modo è di un verde carico, e solubile nell'acqua. La sua soluzione a misura che viene diluita con acqua, passa dal verde all'azzurro, indi al rosso, assumendo molte gradazioni di tinte. Quando si tratta questa soluzione con un acido, offre gli stessi fenomeni. Si riconduce il liquore dal rosso al verde coll'aggiungervi un alcali.

Si può ottenere la combinazione rossa, allo stato cristallino. Si fonda in un crogiuolo d'argento della potassa caustica e del perossido di manganese in parti eguali; si stempra la materia nell'acqua che prende un color rosso porpora e si decompone rapidamente; si concentra la soluzione in una storta, e quando incomincia a formarsi un piccol deposito, si abbandona il liquido a se stesso onde si cristallizzi in aghi rossi per trasmissione e verdi cantaride per riflessione. Questi cristalli sono solubili e colorano molto l'acqua. Riscaldati si decompongono e formano un camaleonte che si discioglie nell'acqua lasciando un residuo di perossido.

I corpi avidi di ossigeno decompongono i camaleonti. L'acido idroclorico li decompone facilmente al pari di tutti gli idracidi in generale.

La soda dà dei manganesati simili a quelli di potassa, ma che non possono cristallizzarsi. La barite e la strooziana possono formare dei manganesati verdastri, ma insolubili. Le basi molto energiche possono determinare la formazione dell'acido manganesico; la calce sembra sprovvista di questa proprietà (1).

(1) Il sig. Mitscherlich ha riconosciuto recentemente che vi sono due acidi distinti oei camaleonti; uno acido manganesico che è verde ed uno acido permanganesico che è rosso. Ritene egli che il primo corrisponda all'acido zolforico, e l'altro all'acido perclorico. Sarebbe dunque composto di

1633. *Protocloruro di manganese.* Il protocloruro di manganese è bianco roseo; si cristallizza bene. È molto solubile e deliquescente. È pure molto solubile nell'alcool. Sottoposto all'azione del fuoco, perde la sua acqua, e rimane del protocloruro puro. Sotto l'influenza dell'aria e dell'acqua, viene decomposto dal calore in ossido rosso.

	Acido verde		Acido rosso.	
Manganese .	53,55	1 at.	49,7	2 at.
Ossigeno .	46,45	3 at.	50,3	7 at.
	100,00		100,0	

Questo celebre chimico non ha per anche pubblicate le sue esperienze, e quindi sarebbe prematuro il voler ricercare la spiegazione delle proprietà dei camaleonti colla composizione dei loro acidi. Mi limiterò quindi alle principali.

L'acido rosso è stabile; l'acido verde lo è poco; ne risulta che se si versa un acido in un sale verde, l'acido verde posto in libertà si divide in acido rosso ed in protossido di manganese che si unisce all'acido adoperato. Si può spiegare egualmente l'azione dell'acqua in virtù di una legge generale. Sembrami che l'acqua tenda a decomporre tutti i sali e che non eserciti qui che la sua azione ordinaria. Quando si diluisce un camaleonte verde con molt'acqua, passa al rosso, perchè il suo acido diviene libero e si trasforma senza dubbio in protossido ed in acido manganesico. Se gli alcali fanno ripassare il camaleonte rosso al verde, si è verisimilmente portandovi delle materie organiche, poichè richiedono grandissime qualità d'alcali per produrre questo effetto. D'altronde se si alterna due o tre volte sullo stesso liquore l'azione di un acido e quello di una base, tutto scompare ben tosto e non si ha più che un sale di protossido.

L'acido verde non ha potuto essere isolato.

L'acido rosso è di color porpora intenso. La luce ed il calore lo decompongono tanto più facilmente quanto più sono deboli le sue soluzioni; si può far bollire le sue soluzioni concentrate senza alterarle, mentre un liquor debole si scolora già verso il 50.° A 10.° questo acido perde la sua acqua ed il suo ossigeno, e lascia indietro del perossido di manganese. Tutti i corpi semplici, eccettuato l'ossigeno, il cloro, l'azoto, l'oro ed i metalli del platino si ossidano a freddo a sue spese. Tutti i composti ossidabili fanno altrettanto. Le sostanze organiche lo distruggono subito. La carta per esempio reagisce così celeremente, che bisogna guardarsi dal filtrare il liquore.

Si può ottenere l'acido rosso, coll'evaporare il perfluoruro di manganese che si prepara come il percloruro. Questo acido sembra volatile; esala un odore particolare e si mostra in vapori porpora quando si versa dell'acido zolfurico concentrato sopra un manganese rosso.

Contiene :

1 at. manganese.	355,7	oppure	44,2
2 at. cloro. . .	442,6		55,8
•			
	798,3		100,0

1634. *Percloruro di manganese.* Esiste un cloruro corrispondente all'acido manganesico. Quando si mescola del manganesato rosso di potassa coll'acido zolforico concentrato, il sale si discioglie col sussidio di un lieve calore ed il liquore prende un colore uliva carico. Se si fanno cadere nel liquore tiepido dei frammenti di sal marino fuso, questo percloruro si forma in vapori color di rame molto intenso. È liquido e molto volatile; si decompone col contatto dell'acqua, in acido manganesico che arresta il liquore ed in acido idroclorico. Non si può concentrare questa soluzione poichè i due acidi reagiscono ben tosto e formano del cloro e del protocloruro.

Sali di manganese.

1635. I sali di protossido di manganese sono privi di colore quando sono puri; ma d'ordinario hanno una lieve tinta rosea, che proviene dalla presenza di un poco di sale di perossido. L'acido idrozolforico non intorbida le loro soluzioni; gli idrozolfati ne precipitano un zolfuro idrato color di carne. I carbonati vi formano un precipitato bianco granulare, ma bisogna far bollire perchè la precipitazione sia completa. L'ammoniaca precipita la metà della base dei sali nentri e forma un sale doppio solubile col restante del sale e non precipita i sali sufficientemente acidi. Il cianuro giallo di potassio e di ferro li precipita in bianco puro; l'acido gallico e l'acido tartarico non li intorbidano. Gli ossalati li precipitano in bianco granulare; i succinati ed i benzoati non vi formano alcun precipitato.

I sali di perossido sono sempre misti con sali di protossido; non sono stati ottenuti cristallizzati; sono rossi in soluzione, poco permanenti, e facilmente decomposti dai corpi avidi di ossigeno. In generale si comportano come l'acido manganesico. Laonde si riguarda il zolfato rosso di manganese come un reattivo opportuno per far conoscere i corpi capaci di combinarsi coll'ossigeno. Si scolora e passa allo stato di zolfato di protossido quando venga posto in contatto con essi.

1636. *Zolfato di protossido di manganese.* Si cristallizza con un lieve color rosa; è solubile nell'acqua, ma non

nell'alcool. Si può riscaldarlo fino ad un certo grado senza decomporlo; lo si ottiene allora anidro. Ad una temperatura molto elevata, sviluppa del gas zolfoso. Viene ridotto dal carbone e forma del protozolfo. Si ottiene col trattare il protossido coll'acido zolfoso.

Contiene:

1 at. protossido .	47,63
1 at. acido. . .	52,37

100,00

1637. *Nitrato di protossido di manganese.* È molto solubile nell'acqua e nell'alcool; è deliquescente; si cristallizza in aghi. Essicato con precauzione si ottiene privo d'acqua; se si riscalda troppo diviene bruno; e ad una temperatura più elevata, si decompone in parte e forma del perossido. Se si continua ad innalzare la temperatura, si ottiene del tritossido ed in fine dell'ossido rosso.

1638. *Silicato di sesquiossido.* Questo silicato si incontra in natura; lo stato d'ossidazione del manganese permette di farne uso per la preparazione del cloro. Trovasi a S. Marcello in Piemonte. È un minerale compatto di color nero un poco grigiastro, dotato di splendor metallico. È misto con una sostanza pietrosa che sembra essere felspario. Non perde nulla al fuoco e quindi non può servire alla preparazione dell'ossigeno, ma si discioglie nell'acido idroclorico con sviluppo di cloro e con deposito di silice in gelatina.

È composto di

	Berzelius	Berthier
Silice	15,17	26,2
Sesquiossido di manganese.	75,80	65,0
Allumina	2,80	3,0
Perossido di ferro. . . .	4,14	1,2
Calce :	0,00	1,4
Magnesia.	0,00	1,4
	97,91	98,2

È un silicato tribasico o quadribasico di sesquiossido di manganese.

1639. *Bisilicato di protossido di manganese.* È un minerale di un bel colore rosso rosa, che si trova a Longban-shyttan in Svezia. È in massa amorfa, opaca, a frattura lamellosa. Segna il vetro e fa fuoco coll'acciarino. La sua

densità è eguale a 3,54. Col cannello da un bottone bruno rossastro.

Secondo Berzélius contiene:

Protossido di manganese .	52,6
Silice	39,6
Ossido di ferro	4,6
Calce	1,5
Acqua	2,7

101,0

Si trova a Pesillo in Piemonte un minerale compatto, nero grigiastro, senza splendor metallico, che contiene un silicato di protossido di manganese misto con perossido di manganese. Questa sostanza può servire per preparare l'ossigeno; ne fornisce 6 o 7 centesimi del suo peso. Può servire anche a preparare il cloro. In tutte queste operazioni, il silicato di protossido è più nocivo che utile; è il perossido solo che agisce in modo efficace.

Ecco la composizione di questo minerale secondo Berthier.

Perossido di manganese .	55,6
Protossido di manganese .	32,9
Perossido di ferro . . .	2,8
Silice	6,8
Ossido di cobalto . . .	0,8

98,9

Il minerale greggio contiene inoltre 20 o 30 per 100 di calcare magnesiaco, che può essere separato con un acido debole. Il silicato di protossido di manganese che ne fa parte sembra essere un silicato bibasico.

Analisi delle sostanze manganesifere.

1640. Il color violetto che il manganese comunica al borace, quando si fondano insieme queste sostanze al fuoco di ossidazione del cannello; il color verde che fornisce quando si riscalda a rosso colla potassa caustica, sono caratteri che permettono sempre di riconoscere la presenza del manganese.

Questo metallo si dosa allo stato di deutossido. In fatti, la calcinazione all'aria, conduce tutti i suoi ossidi a questo stato che è invariabile. La calcinazione deve essere fatta in un crogiuolo di platino.

Si separa facilmente il manganese dai metalli della prima sezione. Supponendo che trovinsi in soluzione in un acido, l'idrozolfato d'ammoniaca precipita il manganese allo stato di zolfuro idrato e non produce alcun effetto sui sali alcalini.

L'allumina e gli ossidi di manganese si separano col mezzo della potassa liquida e bollente. Si riducono da prima le sostanze allo stato d'idrato; la potassa discioglie l'allumina e lascia gli ossidi di manganese.

Si è veduto più sopra che trovansi nel commercio molte varietà di ossidi di manganese opportuni per la preparazione del cloro. È quasi sempre necessario di farne l'assaggio, consistente in due parti distinte. La prima ha per oggetto di sapere quanto cloro venga fornito dalla sostanza; la seconda di riconoscere la quantità d'acido idroclorico che consuma, quantità che varia per la presenza del perossido di manganese, dell'ossido di ferro, e del carbonato di calce che si incontrano nei minerali. Per fare il primo saggio, si prendono 3 gr., 979 del manganese da esperimentarsi, ridotto in polvere fina. Si pone in un matraccio e vi si versano sopra 25 cm. cb. d'acido idroclorico esente d'acido zolfoso. Si adatta al matraccio un tubo di sicurezza che pesca in una provetta contenente un mezzo litro di latte di calce. Si fa bollire lentamente l'acido idroclorico, e si riceve il cloro nel latte di calce; formasi del cloruro di calce. L'operazione è terminata quando l'atmosfera del matraccio è affatto scolorata, e quando il tubo riscaldandosi indica il passaggio del vapore acquoso puro. Si leva via il pallore e si aggiunge al latte di calce la quantità d'acqua conveniente perchè vi sia un litro di soluzione. Si lascia riposare il liquore e si assaggia coi mezzi ordinarii per determinare il titolo del cloruro di calce che contiene. Se il perossido di manganese fosse puro, la quantità impiegata avrebbe fornito una soluzione contenente un litro di cloro. Si avrà dunque in generale $3,979 : 1 :: x : z$, t essendo la quantità in litro di cloro ottenuto $x = 3,979 t$. Vale a dire che se il manganese esaminato fornisce 0,7 di cloro, contiene 3 gr., 979 $\times 0,7 = 2$ gr., 785 di perossido od almeno una quantità d'ossido utile equivalente ad esso.

Quando si vuol sapere quale è la quantità di acido idroclorico consumato, si fa una seconda operazione. Ma allora si adopera un acido idroclorico a noto titolo, e si raccolgono i prodotti gassosi nell'acqua pura. Terminata la reazione, si mescola il residuo e l'acqua che ha ricevuto i gas e si aggia il liquore per sapere quanto vi resti ancora di acido libero.

Si saggia l'acido col mezzo del marmo. Si prendono 30 o 40 gramme di acido che si diluiscono con 100 gradi d'acqua, e si mettono in contatto con un pezzo di marmo pesante di 25 o 30 gradi lasciando che la reazione abbia luogo a freddo. Quando il liquore è neutro, si lava il pezzo di marmo, si asciuga e si pesa.

Si procede nello stesso modo quando si tratta di determinare l'eccesso di acido che resta dopo l'azione del manganese sull'acido idroclorico.

Si sa in tal modo quanto acido reale era contenuto nell'acido adoperato; quanto il residuo ne contiene di libero, e finalmente, quanto ne è scomparso allo stato di cloro o in conseguenza della formazione dei cloruri di manganese, di ferro, di calce, ecc.

In generale il perossido di manganese consuma in tutto una quantità d'acido doppia di quella che il cloro ottenuto potrebbe produrre.

Il sesquiossido di manganese esige una quantità d'acido tripla di quella che potrebbe formare il cloro che si ottiene.

Questa circostanza basterebbe per dimostrare l'utilità del saggio indicato; ma la presenza degli ossidi di ferro, del calcare e del silicato di protossido di manganese che assorbono dell'acido a pura perdita, lo rendono indispensabile.

Per confrontare insieme diversi manganese, basta di sapere quanto producono di cloro e quanto consumano d'acido. Si ricerca in seguito, quanto si richiede di ciascuno di essi, per produrre un litro di cloro e quanto richiedesi di acido per formarlo. Si ha il prezzo di un litro di cloro procedente da ogni sostanza esaminata.

CAPITOLO II.

FERRO: COMPOSTI BINARI O SALINI DI QUESTO METALLO.

1641. Noi conosciamo appena le proprietà del ferro perfettamente puro. Nel suo stato ordinario e quale viene apparecchiato pei bisogni delle arti, questo metallo contiene sempre almeno un mezzo centesimo di carbonio. Per avere il ferro affatto esente dal carbonio, bisogna ridurre i suoi ossidi col mezzo del gas idrogeno. Il ferro apparecchiato in tal modo è allo stato spongoso. Le sue proprietà differiscono poco da quelle del ferro ordinario, al pari di esso, è grigio azzurrognolo, è più molle e meno fusibile. Ciò non ostante si può fonderlo in una fucina ben disposta. Il signor Broling si è procurato del ferro fuso assai

puro, mescolando della limatura di buon ferro del commercio con dell'ossido di ferro, e ponendo il miscuglio entro crogiuoli che esponeva in seguito al fuoco di una buona fucina. La densità del ferro così preparato è di 7,8439; quella del ferro ordinario è di 7,788 al più. La densità dei migliori ferri del commercio è di 7,700 ad un di presso. Il ferro è molto magnetico a freddo, ma perde questa proprietà al calor bianco. Non entra in fusione che ad un calor bianco, che si valuta a 158 o 175 gradi del pirometro di Wedgwood. Si rammolisce abbastanza per saldarsi a 90.° o 95.° dello stesso pirometro. Il ferro non è volatile.

1642. Il ferro perfettamente puro deve sempre possedere le stesse qualità; ma i ferri del commercio variano sia perchè contengono più o meno carbonio, sia perchè vi si trovano delle tracce di zolfo o di fosforo. In generale i metalli malleabili presentano delle modificazioni assai sensibili nelle loro proprietà fisiche, per la presenza di uno di questi tre corpi, anche quando trovinsi in quantità quasi insensibile alle analisi. Questa circostanza ha fatto stabilire nel ferro del commercio delle divisioni importanti consacrate dalla pratica, e di cui qualche giorno l'analisi chimica permetterà di riconoscere i rapporti.

I ferri di buona qualità hanno una tessitura granulare, senza alcuna apparenza di lamine nè di faccette. I grani presentano delle punte adunche e sottili. Riscaldato a rosso bianco e lavorato in piccole barre, prende una tessitura fibrosa o *nerfosa* che si scorge coll'intaccare una barra, procurando indi di romperla. La rottura lascia vedere delle fibre che si sono allungate sotto la sua azione, e la cui lunghezza varia secondo la qualità del ferro. Quando questo metallo si rompe netto, la grana deve essere esaminata con attenzione; in fatti la tessitura naturale del ferro è granulare, ed è la martellatura che la rende fibrosa. Un buon ferro mal battuto potrebbe dunque non essere nervoso. Allora bisogna decidersi pei caratteri della granitura; se è fina e compatta, il ferro può essere di buona qualità, e in questo caso, vi si darà del nerbo malleandolo convenientemente; ma se la grana è scagliosa o composta di piccole lamine isolate, il ferro conserverà probabilmente i caratteri di un ferro fragile, per quanta diligenza si usi nel lavorarlo.

1643. La tenacità del ferro è stata l'oggetto di molte esperienze; essa manifestasi così variabile che è difficile di esprimerla in cifre in modo assoluto. Sottoposto ad una carica forte, una barra di ferro si allunga e se si

aumenta il peso, si riscalda in un punto; il suo diametro diminuisce rapidamente in questa parte, e succede ben tosto la rottura.

Il signor Tredgold ammette che con una carica di 12 kil. 48 per millim. quadrato della sezione trasversale, il ferro si allunga di 0,000714 della sua lunghezza primitiva. Sino a questo limite, non ha sofferto alcun notevole cangiamento nella sua tessitura. Il signor Duleau consiglia di fermarsi a 6 kil. per millim. quadrato. In questi limiti si può considerare l'allungamento come proporzionale al peso; tolto questo riprende il ferro le sue prime dimensioni.

Quando le cariche divengono maggiori, l'allungamento aumenta assai rapidamente, ed è di 0,18 a 0,20 al momento della rottura. Il ferro perde a poco a poco la proprietà di ritornare alle sue prime dimensioni per la soppressione del peso. Discutendo il complesso delle esperienze molto variate che si sono fatte a questo proposito, il signor Karsten si ferma ai risultamenti medj che seguono.

Carica necessaria
per la rottura

Ferro in barre quadrate di 26 mil. di lato	40 kil. per mill. quadr.
Id. in barre quadrate di 13 mil. di lato	50 id.
Id. in barre quadrate di 6,5 mil. di lato	60 a 68 id.
Filo di ferro non ricotto	89 id. maximum
Id. ricotto	44 id. id.

Per le costruzioni importanti, gli ingegneri non possono riportarvene ai numeri determinati in prevenzione. È necessario che sottomettano il ferro di cui debbono servirsi a prove speciali. Nella pratica comune, non si può far uso di tali mezzi; se ne richiedono di più spediti.

Si esaminano i ferri per rapporto alla tenacità percuotendoli a falso sul lembo di una incudine; si piegano le barre in più sensi sino a che si rompano, e si giudica della qualità del ferro sotto questo punto di vista, dal numero degli urti che ha sostenuto prima di rompersi. Ma oltre alla tenacità che deve possedere a freddo, il ferro ha bisogno ancora di altre qualità essenziali per lavorarlo alla fucina. Si giudica della bontà del ferro, sotto questo rapporto, sottoponendolo precisamente alle prove della pratica. Riscaldato a rosso bianco, a *caldo colante*, il ferro deve essere suscettivo di saldarsi da se stesso; deve conservare sufficiente tenacità perchè si possa allungarlo sotto il martello, e torcerlo in diverse maniere senza che si sgrani, si fenda, nè si rompa.

1644. Si distinguono diverse qualità di ferri dietro il complesso de' loro caratteri. Quando il ferro si lascia facilmente piegare sopra se stesso per l'azione del martello, prende il nome di *ferro molle*; quando resiste, vi si dà il nome di *ferro duro*; chiamasi *ferro tenace* quello che può piegarsi più volte a caldo od a freddo senza rompersi; il *ferro aspro*, ed il *ferro fragile*, non resistono ad un forte colpo a freddo, quantunque possano d'altronde essere lavorati spesso con facilità; il *ferro fragile a caldo* può al contrario essere lavorato a freddo, ma si rompe a calor rosso. La combinazione di questi diversi caratteri può dare delle varietà infinite di ferri; ma si può quasi sempre ridurli alle sette seguenti:

1.^o *Ferro molle e tenace*. Il più duttile di tutti; può piegarsi a freddo ed a caldo senza scheggiarsi. Il colore dei suoi filamenti è di un bianco grigiastro. Questo ferro è il più puro di tutti; ma alla fucina qualche volta si *abbrucia*, e perde della sua bontà, vale a dire una parte dell'ossido formato alla superficie penetra nel ferro e lo rende aspro. Si preferisce dunque la qualità seguente in molti casi, perchè è più carica di carbonio.

2.^o *Ferro duro e tenace, o ferro forte*. Si piega in tutte le direzioni a freddo ed a caldo, senza scheggiarsi; ma è meno molle del precedente. I suoi filamenti sono di color bianco argentino, e non si scorgono che nei piccoli pezzi. Si migliora alla fucina senza dubbio perchè contiene maggior quantità di carbonio del precedente; ciò che è causa che l'ossido che penetra nella grana è ridotto a spese di questo carbonio. Questo ferro diviene più dolce perdendo una parte del suo carbonio, e non può divenire aspro per l'influenza dell'ossido, poichè questo non può rimanere stabilmente nella massa.

3.^o *Ferro molle ed aspro*. Si piega facilmente a caldo, ma è fragile a freddo. I suoi filamenti sono di color grigio carico, e molto corti. Quando il ferro molle e tenace è stato abbruciato alla fucina, assume questo carattere. Questo difetto dipende probabilmente dall'interposizione di un poco d'ossido tra le molecole del ferro.

4.^o *Ferro duro ed aspro*. In questa varietà la proporzione del carbonio è troppo grande; è spesso il risultamento di una cattiva raffinazione. Non si può lavorar bene alla fucina, e si rompe a freddo per l'urto; ed a caldo si rompe spesso.

5.^o *Ferro molle e fragile, ferro tenero*. Può essere lavorato a freddo; si può piegarlo con qualche precauzione, ma si rompe sotto un forte colpo. Qualche traccia di

fosforo, basta per dare questa proprietà ad un ferro po-
vero di carbonio.

6.^o *Ferro duro e fragile.* È un ferro più carbonato del precedente, ma al pari di lui, alterato dal fosforo; viene designato particolarmente col nome di *ferro fragile a freddo*. In fatti si piega a caldo; ma a freddo si rompe con facilità.

La proporzione del fosforo che può esistere nel ferro lavorato è molto varia. Il signor Karsten che si è occupato del trattamento de' minerali fosforosi, ne ha trovato 0,75 per 100 in una barra che poteva essere piegata più volte sopra se stessa. Un'altra barra poco tenace ne conteneva 0,81. Questo ferro procedeva dalle fucine di Torgelow nella Pomerania. Nel ferro fabbricato a Peitz in Neumark, la proporzione del fosforo variava da 0,66 a 0,84 per 100. In queste due località si scava un minerale molto deturpato dal fosfato di ferro.

Dietro il signor Karsten, quando il ferro non contiene che 0,30 di fosforo per 100, può essere paragonato al ferro di prima qualità. Con 0,50 di fosforo la tenacità è già diminuita; ma se ne richiede almeno 0,60, perchè il ferro sia decisamente fragile a freddo.

La presenza del fosforo nel ferro è sempre nociva alla fabbricazione dell'acciajo, per piccola che ne sia la dose.

7.^o *Ferro duro, ferro fragile a caldo.* Questo è un ferro alterato da un poco di zolfo. Può piegarsi a freddo, ma si rompe a calor rosso. Qualche volta questo difetto non è molto notevole ed il ferro può lavorarsi e saldarsi a calor bianco, ma diviene fragile a calor rosa od a rosso cerasa. Questa varietà è nota in Francia col nome di *fer de couleur*.

Secondo il signor Karsten 4 diecimillesimi di zolfo bastano per rendere il ferro molto fragile a caldo; si rompe sotto il martello quando si tenta di lavorarlo o di saldarlo.

1645. Tra le sostanze che possono incontrarsi nel ferro, ve ne sono alcune, il cui effetto è molto deciso sulle proprietà teoriche di questo metallo. Il potassio ed il sodio, per es. alla dose di 5 diecimillimetri lo rendono meno saldabile e più duro. Questi due metalli si comportano in questo caso come l'argento di cui bastano 4 diecimillesimi per produrre lo stesso effetto. Per buona fortuna il calcio che può incontrarsi spesso nel ferro, mentre i metalli precedenti non vi si incontrano quasi mai, non possiedono questa proprietà ad un tal grado. Un millesimo di calcio non ha alcuna influenza sulle proprietà del ferro; ma 9 millesimi gli comunicano delle cattive qualità.

Mettendo da parte l'influenza accidentale dello zolfo e

del fosforo, si vede dunque che, nei lavori ordinarij del ferro, è molto difficile di averlo puro. Ora, in fatti, ritiene del carbonio, ora si impregna di ossido; ed, oltre questi due accidenti che danno l'uno del ferro duro e l'altro del ferro aspro, si può dire che il ferro puro non s'aveva incontrarsi che difficilmente, ed in modo assai poco stabile.

Nel seguente prospetto si trova l'analisi di diversi pezzi di ferro del commercio, fatta dal signor Gay-Lussac;

Nome dei ferri e loro origine.	Carbonio sopra 1,00000	Silicio sopra 1,00000	Fosforo sopra 1,00000	Manganese sopra 1,00000
Ferro di Svezia 1. ^a qualità	0,00293	tracce	0,00077	tracce
Ferro di Svezia 2. ^a qualità	0,00240	0,00025	tracce	tracce
Ferro di Creusot	0,00159	tracce	0,00412	tracce
Ferro di Champagne	0,00193	0,00412	0,00210	tracce
Ferro ottenuto coi rottami di fer- ro di Parigi	0,00245	0,00210	0,00160	tracce
Ferro di Berri	0,00162	tracce	0,00177	tracce
Ferro fragile della Mosella	0,00144	0,00070	0,00310	tracce

I risultamenti riferiti in questo prospetto dimostrano che i ferri anche i più puri contengono sempre una piccola quantità di carbonio che non può essere distrutta colla raffinazione, e che influisce senza dubbio sulle proprietà fisiche di questo metallo. L'influenza del silicio deve essere analoga a quella del carbonio; in quanto a quella del fosforo ed a quella dello zolfo si è di già veduto in che consiste, quando se ne trovino nel ferro.

1646. Sonvi in natura delle combinazioni di ferro assai variate ed abbondanti. Ma il ferro non trovasi quasi mai allo stato libero in natura. Sembra però che sia stato tro-

vato a Canaan nel Connecticut, del ferro nativo in filoni in una roccia quarzosa od in sottili letti in un micasschiato. Ve ne sono dei pezzi di mezza libbra. La sua struttura è cristallina e conduce ad un tetraedro obliquo. La sua densità varia da 5,95 a 6,72. Non contiene alcun metallo straniero, ma è misto con laminette di grafite, ed è unito all'acciajo nativo. La debole densità di questo ferro lascia qualche dubbio sulla sua purezza.

Il ferro metallico, o piuttosto le leghe di questo metallo incontransi nelle pietre meteoriche.

Il ferro dà origine a due ossidi distinti e ben definiti, il protossido ed il perossido. Trovansi inoltre diversi composti di questi due ossidi, che sono stati confusi per molto tempo sotto il nome di ossido nero, d'ossido magnetico, di deutossido, di etiope marziale ecc. Devesi al signor Gay-Lussac le prime nozioni esatte sul numero degli ossidi di ferro e sulla loro composizione.

Protossido di ferro.

1647. Il protossido di ferro non venne giammai isolato; egli forma la base dei sali verdi di ferro. Si separa facilmente, ma allo stato di idrato, col mezzo della potassa o della soda versata nella soluzione di questa specie di sali. Il precipitato è di color bianco sporco leggermente verdastro; quando si vuole privarlo dell'acqua col calore, decompone questo liquido, e si trasforma in ossido nero, sviluppandosi del gas idrogeno.

Il protossido di ferro è una base salificabile molto potente; formasi tutte le volte che il ferro si ossida in presenza di un acido diluito con acqua, e che non toglie l'ossigeno all'acido. Si è con questo mezzo che se ne determina la composizione, poichè basta misurare esattamente l'idrogeno sviluppato coll'ossidazione di un noto peso di ferro, che si fa sciogliere nell'acido zolforico debole.

È formato di:

1 at. ferro	=	339,21	oppure	77,23
1 at. ossigeno	=	100		22,77
1 at. protossido	=	439,21		100,00

Il protossido di ferro è insolubile nell'acqua; quando è in contatto coll'aria non tarda a convertirsi in ossido nero, ed anche in perossido. Il cloro, è probabilmente il

bromo e l'iodo, gli fanno subire un'alterazione prontissima e formano ad un tempo del clorito di perossido e del percloruro ecc. Laonde col cloro, l'idrato di protossido scompare, e si ha una soluzione rossastra. Gli acidi si combinano con lui senza alterarlo, quando non possono cederli facilmente il loro ossigeno, e non vengono adoperati concentrati; ma l'acido nitrico, per es., adoperato nel suo stato ordinario di concentrazione, lo converte tosto in nitrato di perossido di ferro, e si sviluppa del deutossido d'azoto. La potassa e la soda non hanno azione su di esso. L'ammoniaca lo discoglie in quantità molto notevole. Quando si fa precipitare dalle sue soluzioni saline coll'ammoniaca in eccesso, ne resta molto in soluzione, sia sotto forma di sale doppio, sia allo stato di soluzione nell'eccesso d'ammoniaca. Questo ammoniuro si distrugge rapidamente all'aria, perchè il ferro si perossida, ma può resistere alla bollizione.

Il protossido di ferro toglie l'ossigeno ad un grande numero di corpi. Esercita ancora molte altre reazioni curiose, che verranno studiate nel trattare dei sali di protossido di ferro.

Perossido o sesquiossido di ferro.

1648. Questo si forma in un grande numero d'operazioni della chimica; incontrasi abbondantemente in natura tanto allo stato puro quanto allo stato d'idrato.

In polvere, il suo colore è rosso; ma questo colore varia secondo la temperatura cui è stato esposto. Quando viene riscaldato a rosso bianco, diviene violetto, e conserva il suo colore dopo il raffreddamento. Ad una temperatura più bassa, non prende che una tinta rossa tanto più carica quanto maggiore fu il riscaldamento. Quest'ossido non è magnetico. Al fuoco di fucina, non si fonde, ma si restringe molto, e diviene difficile assai a sciogliersi negli acidi. La sua densità è eguale a 5,225, secondo P. Boullay.

Il perossido di ferro è formato di:

2 at. ferro	=	678,43	oppure	69,34
3 at. ossigeno	=	300,00		30,66
		978,43		100,00

Si determina facilmente la sua composizione ossidando il ferro col mezzo dell'acido nitrico, e riscaldando il prodotto a rosso, per decomporre il nitrato.

Il perossido di ferro viene classificato tra gli ossidi indifferenti, per cui le combinazioni che esso forma cogli acidi si ottengono difficilmente allo stato neutro. Fa le funzioni di acido in molti casi, ciò non ostante non si combina nè colla potassa nè colla soda, e non si scioglie nell'ammoniacca. Queste basi lo fanno precipitare per intero, e puro dalle sue soluzioni, sotto la forma di fiocchi gialli ranciati, allo stato d'idrato. Quest'ultimo si ridiscoglie facilmente negli acidi; ma quando vien privato dell'acqua colla calcinazione, la solubilità dell'ossido diminuisce molto, e quando l'ossido è stato riscaldato a rosso bianco, non può disciogliersi, ed anche lentamente, negli acidi molto concentrati e bollenti.

1649. Alcuni ossidi, ed il perossido di ferro in particolare possiedono una proprietà singolare. Quando sono combinati cogli acidi e formano dei sali solubili, gli alcali li precipitano facilmente e completamente. Ma se nella soluzione di un sale di perossido di ferro si aggiunge del siero di sangue, la precipitazione cogli alcali non ha più luogo. Accade lo stesso, secondo il signor Bose, quando vi si aggiunga una soluzione calda di gelatina o di amido, di gomma arabica, di zucchero d'amido, di zucchero del diabete, di glicerina, di mannite. Gli acidi tartarico, citrico, malico, mucico, chinico, e pectico producono lo stesso effetto. In generale pare che le sostanze organiche che non possono volatilizzarsi senza decomposizione godano di questa proprietà. L'acido urico fa eccezione, poichè quantunque decomponibile al fuoco, non impedisce la precipitazione del ferro.

L'allumina possiede questa proprietà, ma si richiede una maggior quantità di sostanza organica per impedire la sua precipitazione.

1650. Secondo il signor Magnus, il perossido di ferro è ridotto allo stato metallico dal gas idrogeno, ad una temperatura che oltrepassa di poco quella del mercurio bollente, vale a dire verso 400.° circa. Sapevasi da lungo tempo che questa riduzione poteva operarsi a calor rosso; ma non si supponeva che potesse aver luogo ad una temperatura così bassa. Il ferro in tal modo ottenuto e ben raffreddato si infiamma e si ossida tosto che è in contatto dell'aria, alla temperatura ordinaria; ma perde questa proprietà quando venga immerso nel gas carbonico prima di porlo in contatto coll'aria. La riprende quando venga immerso di nuovo nel gas idrogeno. La perde egualmente quando venga riscaldato a rosso nel gas idrogeno, dal che ne segue che l'ossido di ferro, ridotto ad una temperatura

rossa, non può essere piroforico. Questo però non è vero che per l'ossido di ferro puro, poichè dei miscugli di allumina e d'ossido di ferro possono dare del ferro piroforico anche quando l'allumina trovisi in dose soltanto di 4 a 12 centesimi. In questi miscugli, l'ossido di ferro solo è ridotto, l'allumina non è alterata; ma l'allumina, dividendo il ferro, impedisce ad esso di aggregarsi per l'azione del fuoco che tende a fonderlo. Il cobalto ed il nichel, il rame stesso, hanno questa proprietà, di cui non si può ancora dare una spiegazione molto soddisfacente. Ciò che si vede chiaramente si è che appartiene ai metalli riducibili coll'idrogeno, poco fusibili e capaci di formare degli ossidi che una temperatura elevata non può decomporre. Il signor Magus admette che la combustione è determinata dall'innalzamento di temperatura, che la condensazione dell'aria, operata da questi metalli come corpi porosi, non può mancare di produrre. Questa senza dubbio è una delle cause del fenomeno e probabilmente la più efficace; ma non rende abbastanza ragione della influenza dell'idrogeno nè di quella del gas carbonico.

La riduzione del perossido di ferro col gas idrogeno presenta ad un tempo un eccellente mezzo di analisi ed il solo processo che noi abbiamo per ottenere il ferro puro.

Il carbone riduce esso pure assai facilmente il perossido di ferro. Basta il color rosso cerasa per far seguire la reazione. Si sviluppa dell'ossido di carbonio.

Il cloro agisce molto rapidamente sul perossido di ferro idrato. Si trasforma in cloruro del metallo, ed in clorito. Lo zolfo a color rosso lo fa passare allo stato di gas zolfoso e di zolfuro di ferro. Il fosforo produce nella stessa circostanza un fosforo ed un fosfato.

Il potassio ed il sodio possono ridurlo. Sonvi senza dubbio pochi metalli che godano di questa proprietà.

1651. Il perossido di ferro è molto diffuso in natura. Si presenta sotto aspetti assai variati e spesso è variissimo. Trovasi in cristalli romboedri, e prende allora il nome di *ferro oligisto* o *specolare*. È di color violetto carico, quasi nero e dotato dello splendor metallico; ma si riduce facilmente in polvere e la sua polvere ha il color rosso naturale al perossido di ferro comune. Una varietà di questo minerale, il *ferro micaceo*, si presenta in piccole aquame brillanti, dotate dello splendor metallico. La sua polvere è rossa e le pagliette sottili sono egualmente rosse per trasmissione e trasparenti.

Il perossido di ferro prende il nome di *ematite* quando è concrezionato. È allora rosso assai carico o nero. La sua

frattura è spappata od a raggi, e la sua polvere rossa. Finalmente il perossido di ferro incontrasi allo stato compatto o terroso; è rosso a frattura granulare o terrosa. Questi ossidi naturali contengono molte altre sostanze principalmente l'argilla, il carbonato di calce e di magnesia, e quasi sempre l'ossido di manganese. Le varietà di perossido di ferro rosso sono spesso in globetti, ed in questo caso portano il nome di *ferro in grani*. Questi grani sono formati di strati concentrici disposti attorno ad un nocciolo di sabbia.

I minerali di perossido di ferro cristallizzato o cristallino sono difficilmente solubili negli acidi. Per analizzarli si trattano coll'acqua regia bollente. Contengono spesso della silice, della calcarea, del solfato di calce e del mispikel. Il solfato di barite li accompagna qualche volta, la pirite di rado.

Si è osservato in questi ultimi tempi che il perossido nativo contiene spesso e forse sempre delle tracce di smmoniaca.

Le miniere di ferro oligisto le più celebri sono quelle dell'isola d'Elba, che venivano escavate sino dai tempi dei Romani. In Francia ed in Germania trovansi diversi stabilimenti dove si tratta il perossido di ferro; il ferro che se ne ottiene è generalmente di buona qualità.

La composizione di questi minerali è molto variata, a motivo che constano di perossido puro mescolato meccanicamente con altre sostanze.

Ecco alcune analisi

	Del dipartimento della Mosella	Minerale d'Africa	Bihain (2) Luxeur (3)	Framont argilla	Laculte (1)
Perossido di ferro.	93,30	99,00	87,0	94,0	93,3
Perossido di mangan.	0,00	0,40	2,5	2,0	0,0
Silice	6,80	0,00	5,0	2,0	} 3,04
Allumina	2,00	0,40	2,0	0,0	
Acqua	0,15	0,15	3,5	2,0	3,03
	102,25	99,95	100,0	100,0	99,37

* *Itrato di perossido di ferro.*

1652. Si ottiene facilmente col decomporre i sali di perossido di ferro col mezzo degli alcali. È giallo bruno più

(1) Berthier. — (2) Drappiez. — (3) D'Aubuisson.

o meno carico, secondo lo stato di concentrazione dei liquori. Il color rosso lo decompone ma può resistere a 100.° ed anche oltre. Questo idrato è assai comune, ed è il minerale che si lavora di preferenza in Germania ed in Francia. Qualche volta è concrezionato, ma più spesso è allo stato terroso. Il suo colore è giallo assai carico. Si discioglie molto facilmente negli acidi quando è allo stato terroso. La sua frattura è appannata e gialla. Questo idrato affetta spesso la forma globosa, e in questo caso prende il nome di *ferro fangoso*. È di raro puro e si presenta quasi sempre misto con sostanze terrose come l'argilla, la silice, la calcarea ecc. Contiene quasi sempre dell'ossido di manganese. Venne pure ritrovato coll'idrato d'allumina e vi si è inoltre osservato del titanio. Certi idrati di ferro terroso contengono del carbonato e del silicato di zinco. Altri contengono del fosfato di ferro. Indipendentemente da questi miscugli la composizione dell'idrato naturale non sembra costante. D'ordinario contiene 14 o 15 per cento d'acqua, ciò che coincide coi seguenti risultati,

2 at. perossido di ferro	=	1956,84	oppure	85,3
6 at. acqua.	=	337,50		14,7

2294,34	100,0
---------	-------

La maggior parte degli idrati naturali contengono in fatti da 12 a 14 per 100 d'acqua, ma spesso anche non ne forniscono che 9 o 10 e qualche volta sino a 20. Si concepiscono a rigore tanto l'uno che l'altro di questi risultati senza che siavi bisogno di supporre che vi siano molti idrati. La presenza della silice che può essere combinata con una parte dell'ossido di ferro, e quella dell'acqua interposta, bastano per renderne conto.

Può formarsi un'idea della composizione degli idrati naturali coll'esaminare le seguenti analisi

	Di Viedessou(1) var. fibrosa	Dell'isola d'Elba var. compatta(1)	Del basso Reno var. compatta(2)	Dipartim. du Cher (3)	Dipartim. della Mosella (3)
Perossido di ferro	82,00	83,00	80,25	82,20	85,10
Acqua.	14,00	12,00	15,00	12,20	12,20
Ossido di mangan.	2,00	tracce	0,00	3,80	0,00
Silice	3,00	5,00	3,75	0,02	0,02
Allumina	0,00	0,00	0,00	2,00	2,70
	101,00	100,00	99,00	100,22	100,02

(1) D'Aubuisson. — (2) Vauquelin. — (3) Berthier.

La quantità d'acqua ascende di rado al di là di 16 per 100; ma si abbassa spesso sino a 9 o 11 centesimi.

1653. L'idrato di ferro globoso od in grani è di una composizione ancor meno costante, ed è detorpato di molte sostanze minerali diverse.

Eccovi alcune analisi

	Di Berri (1)	Del dipartimento della Corrèze (2)	Del dipartimento de l'Yonne (2)
Perossido di ferro	70,00	61,00	63,7
Acqua	15,00	15,00	14,00
Ossido di manganese	0,00	0,00	0,70
Silice	6,00	12,00	6,40
Allomina	7,00	12,50	3,10
Carbonato di calce	0,00	0,00	7,00
Fosfato di calce	0,00	0,00	5,10
	98,00	100,50	100,00

Il signor Alessandro Brongnart ha fatto vedere che vi sono due varietà di ferro in grani ben distinti per le circostanze geologiche della loro formazione. Una di queste varietà è l'idrato oolitico. È in grani spesso lucenti, la cui grossezza non oltrepassa quella di un grano di miglio. Trovasi in letti nelle parti medie ed inferiori del calcare del Yura: è per conseguenza ricoperto di un grande numero di strati dello stesso terreno. È spesso accompagnato di belemniti, di ammoniti, di terebratole e di altre conchiglie marine che si trovano nell'argilla ferruginea interposta nel calcare e che contiene il minerale. Dà di raro, e difficilmente del ferro di buona qualità, ciò che il signor Brongnart crede che si possa attribuire all'influenza de' fosfati procedenti dalle conchiglie marine che contiene.

La seconda varietà è l'idrato pisolitico. È in grani spesso sferoidali e lucenti; ma questi grani sono più grossi di quelli della precedente. Sono almeno della grossezza di un pisello, e spesso sono grossi come un pugno od anche come la testa. I grani grossi sono tuberosi. Questo minerale è superficiale; è tutt'al più ricoperto da terra vegetabile o di alluvioni moderne. Il signor Brongnart lo considera come un deposito contemporaneo alle breccie ad ossee e che si è introdotto al pari di esse nelle cavità, caverne o fessure degli strati superiori del calcare del Yura. Questo minerale non contiene conchiglie, ma vi si sono osservati,

(1) D'Aubuisson. — (2) M. Berthier.

quantunque di raro, delle ossa di mammiferi. Da in generale dell'ottimo ferro, ciò che il signor Brongnart attribuisce all'assenza dei fosfati.

Per discutere questo punto di vista, occorrerebbero delle analisi fatte con diligenza sopra pezzi ben scelti. Sarebbe questo un lavoro interessante tanto per la metallurgia, quanto per la storia naturale.

1654. I mineralogisti riconoscono un grande numero di varietà d'idrato di ferro. Senza volere enumerare qui tutte quelle che non sono caratterizzate che per alcune apparenze esterne, noi ci limiteremo ad indicare ancora la varietà nota sotto il nome di *ferro idrato terroso*. Essa deve il suo aspetto terroso alla presenza di molta quantità di sabbia o d'argilla. Si è a questa varietà che appartengono il *ferro fangoso*, il *ferro delle torbiere*, il *ferro delle praterie*: i quali formano i depositi di ferro idrato i più recenti e generalmente anche i più cattivi a lavorarsi. Contengono molti fosfati e forniscono una ghisa molto fosfurata. Questo minerale è in masse tubercolose che trovansi alla superficie del suolo, appena al di sotto delle zolle d'erba. Contiene spesso degli avanzi di vegetabili e di conchiglie. Il signor Karsten che ha fatto di questi minerali uno studio profondo li considera come formati di idrato di perossido di ferro, di perossido di manganese libero, di silice libera o combinata, di sotto fosfato di perossido di ferro e di ossido intermediario di ferro, che si incontrano sempre in proporzioni variate. Vi si ritrova inoltre della sabbia, dell'argilla, dei carbonati di calce e di magnesia, del bitume ed anche del ferro oromato.

Ecco alcune analisi di questa varietà di minerale di ferro.

	De Newmark (1)	De Smaland (2)	De Schleswig (3)	De Münsterberg (1)	De Cassel (1)
Peross. di ferro.	67,50	62,56	62,92	51,92	55,65
Protoss. di ferro.	0,00	0,00	0,00	7,50	2,80
Oss. di mangan.	1,50	2,60	4,18	3,20	1,25
Acido fosforico.	8,00	0,68	3,44	3,91	2,50
Silice	0,00	20,40	8,12	3,89	7,15
Magnesia . . .	0,00	5,80	0,00	0,00	0,00
Carbon. di calce.	0,00	0,00	0,00	0,00	1,60
Allumina . . .	0,00	0,00	4,60	0,00	0,00
Bitume	0,00	0,00	0,00	0,10	0,10
Acqua	23,00	7,50	18,40	29,10	17,60
Sabbia	0,00	0,00	0,00	1,00	11,35
	100,00	99,54	101,66	100,62	100,00

(1) Karsten, — (2) Morell, — (3) Pfaff.

Il carattere dominante del ferro fangoso è sempre determinato dalla notevole proporzione di ferro idrato che contiene. Il ferro allo stato di dentossido deve provenire dalla reazione delle sostanze organiche. La sua quantità è molto variabile. La proporzione d'acqua è costante, variando solo tra il 17 al 21 per cento. Le sostanze mescolate sembrano variare secondo le località.

Il signor Pfaiff ritrovato a Schleswig due varietà di ferro fangoso molto notabili. Esse non conterebbero che del protossido di ferro combinato o mescolato con sostanze terrose con un poco d'acqua igrometrica, ma senz'acqua combinata. Questo risultamento ha bisogno di essere confermato.

Ocre.

1655. Le ocre sono sempre perossidi di ferro od idrati di perossido di ferro misti assai intimamente con grande quantità di argilla o di mara. L'ocra rossa contiene del perossido di ferro, l'ocra gialla contiene dell'idrato di perossido di ferro puro, l'ocra bruna contiene questo stesso idrato ed inoltre dell'idrato di manganese. Vi si dà il nome di terra d'ombra.

Ocra rossa. La sinopia o lapis rosso ci offre un esempio della prima varietà. Trovasi in mezzo degli schisti argillosi. Ha essa stessa una frattura schistosa. È compatta a frattura appannata, e lascia sulla carta delle tracce vive e durevoli. Si taglia la sinopia (sanguine) per farne delle matite; ma spesso ha dei difetti: per evitarli si formano in oggi dei lapis artificiali che si avvicinano più o meno a quelli di sinopia naturale. Il signor Lomet ha proposto di lavare la sinopia naturale per decantazione, per separarne tutti i grani grossolani. Dopo che le parti tenui si sono deposte, si mescola la pasta che esse formano con acqua gommatata. Si evapora il tutto a consistenza conveniente, se ne modellano dei lapis che si fanno seccare all'ombra; si rendono questi lapis più ontuosi coll'aggiungere alla pasta un poco di sapone, ma allora i tratti si lasciano qualche volta.

Ecco le dosi sperimentate:

Sinopia Gomma
 arabica

1000 — 31 — lapis tenerissimi, ma opportuni per grandi disegni.

1000 — 36 — id. morbidi, un poco teneri, eccellenti per grandi disegni.

1000 — 42 — id. dolci e solidi; per l'uso ordinario.

1000 — 47 — id. un poco duri; per gli oggetti delicati.
 1000 — 52 — id. molto duri; per finire i piccoli tratti
 de' disegni.

1000 — 57 — id. duri; non si possono adoperare che
 con difficoltà.

Colla di pesce.

1000 — 62 — id. eccellenti. Non se ne possono fare con
 altre proporzioni.

Si può sostituire alla sinopia gli ossidi di ferro artificiali.

Il signor Conté è giunto allo stesso risultamento in un'altra maniera. Si procurava dell'argilla ben lavata per decantazione e vi aggiungeva la quantità conveniente di ossido di ferro. Il miscuglio sottoposto ad una cottura moderata dà dei lapis più o meno duri a piacere.

L'ocra rossa non si trova spesso in natura. Si prepara d'ordinario col mezzo della calcinazione dell'ocra gialla. Si deligna col nome di rosso di Prussia. Si adopera per la pittura ad olio od a colla.

Ocra gialla. È in generale un miscuglio di Argilla e di perossido di ferro idrato. Ma è possibile che l'idrato delle ocre differisca da quello dei minerali di ferro bruni. In fatti, nella sola varietà d'ocra gialla esente da ogni miscuglio terroso che si sia incontrata, Pronst ha ritrovato delle proporzioni d'ossido o d'acqua particolari. Si è l'ocra gialla di Artana che è composta di

Perossido di ferro . . .	78,57
Acqua	21,43

100,00

Si è esattamente per 1 at. d'ossido di ferro, 4 at. d'acqua, vale a dire 1 at. d'acqua di più che nell'idrato ordinario. Può essere che l'ocra gialla costituisca un idrato distinto, ed io sono inclinato a crederlo. Ma non è men vero che questo idrato non trovasi mai puro nell'ocra del commercio come sembra esserlo nell'ocra d'Atana. Trovasi in generale misto con argilla come lo dimostrano le seguenti analisi. Questo miscuglio rende impossibile qualunque calcolo.

	Ocra di Pourraix (1)	Ocra di Pourraix calcinata (2)	Ocra di Bitry calcinata (2)
Perossido di ferro.	12,4	20,0	3,0
Argilla	80,0	74,0	94,0
Acqua	7,6	0,0	0,0
Calce	0,0	5,0	3,0
	100,0	99,0	100,0

(1) Berthier. — (2) Méral Guillot.
 V. III.

L'ocra di Bitry conterrebbe ben poco ossido di ferro quando questa analisi fosse esatta. Si escava in Francia dell'ocra gialla a Vierzon nel Berri; a Tonnay in Brie; a Bitry nel dipartimento della Piérre; a Moragne presso Bourges; a Pourraix presso d'Auxerre; ad Alais, dipartimento del Gard, ecc.

La preparazione ne è facilissima. Si estrae l'ocra dalla sua giacitura, si stempera nell'acqua, si decaota e si lascia riposare. La decantazione separa tutti i grani grossolani. Col riposo nelle fosse si ottiene l'ocra in pasta. Si essicca questa pasta, e dopo di averla ridotta in polvere, viene posta in commercio.

Se si vuol fare dell'ocra rossa, si riscalda, in un forno a riverbero, l'ocra gialla lavata precedentemente sino a che abbia acquistata la tinta che si desidera.

Il signor Brard ha fatto conoscere un'ocra che trovasi a Combal in Savoia. Questo è un prodotto assai diverso dalle ocre ordinarie, il cui bel color giallo può renderla smerciabile nei paesi vicini. Il signor Longier ne ha data l'analisi seguente

Silice	44
Allomina	20
Perossido di ferro	19
Ossido di piombo	3
Calce	2
Ossido di rame	1,5
Magnesia	1
Acqua	7

97,5

La presenza degli ossidi di piombo e di rame non può essere senza influenza sul colore di quest'ocra.

1656. *Terra d'ombra*. La terra d'ombra impiegata nella dipintura è d'ordinario un idrato di ferro misto con idrato di manganese. Si sono spesso indicate collo stesso nome delle ligoiti terrose; ma in queste la materia colorante è l'almina.

Klaproth ci ha dato l'analisi di una terra d'ombra dell'isola di Cipro, i cui caratteri erano identici con quelli della terra d'ombra di Turchia, che si adopera nella pittura. Vi ha ritrovato

Perossido di ferro	48
Perossido di manganese	20
Silice	13
Allumina	5
Acqua	14

100

La terra d'ombra è dunque un idrato di ferro imbrunito dalla presenza dell'idrato di manganese. La sua densità è di 2 circa. Si stempera facilmente nell'acqua, e si attacca alla lingua. Questa sostanza è sempre in massa; è tenera, fragile, e macchia molto. Se ne fa uso per produrre dei colori bruni sulla porcellana.

La terra di Siena è probabilmente un prodotto analogo alla terra d'ombra, ma meno carico di ossido di manganese. Si estrae nei contorni di Siena, e si adopera nella pittura ad olio. Calcinata la sua tinta che è di un giallo bruno, si carica di colore e diviene bruna rossastra. Porta allora il nome di terra di Siena abbruciata.

Deutossido di ferro.

1657. Si indicano con questo nome diversi composti di ossido rosso e di protossido di ferro. Sono essi ossidi salini che si rassomigliano talmente che l'analisi sola può distinguerli. Sono tutti fusibili, neri allo stato secco, bleu verdastri allo stato d'idrato e magnetici; per cui vennero indicati anche col nome di ossido nero, di ossido magnetico. Evvi ancora qualche incertezza circa il loro numero. Noi li distingueremo per le circostanze della loro formazione.

1658. *Ossido delle Battiture o scaglie.* Nelle fucine, per istendere il ferro in barre o per ridurlo in foglie bisogna riscaldare questo metallo a rosso bianco. Le masse avendo il contatto dell'aria si ricoprono di una corteccia d'ossido che si distacca colla percossa, e costituisce le battiture. La corteccia che si forma ha d'ordinario uno o due millimetri di grossezza, sono di color nero lucente, d'uno splendor semi metallico. La loro struttura è cristallina, a lamine incrociate. Sembra che se ne incontrino qualche volta in cristalli ottaedri regolari.

L'ossido delle battiture è molto magnetico; la sua densità è di 5.48; la sua polvere è nera grigiastra, senza splendore. Quantunque quest'ossido sia evidentemente fuso al momento in cui si forma, è difficile di farlo entrare in fusione di nuovo. Questo dipende senza dubbio da ciò che esso esige una elevatissima temperatura per fondersi, e che questa si sviluppa per l'atto stesso della combustione del ferro. L'ossido delle battiture si produce tutte le volte che il ferro si ritrova al calor bianco in contatto con un ossido più inoltrato, come anche tutte le volte che si ossida incompletamente una massa di ferro ad una temperatura elevatissima. Questo è ciò che accade

anche nelle esperienze della combustione del ferro nel gas ossigeno puro. Questi due risultamenti dimostrano che l'ossido delle battiture è il meno ossigenato degli ossidi di ferro che possono trovarsi allo stato isolato. Per cui quando si tenta di far subire alle battiture una disossidazione parziale, passano esse sempre allo stato metallico, senza che vi sia del protossido formato. Si vede quindi che l'ossido delle battiture non è puro se non in quanto si è formato in presenza di un eccesso di ferro. Si trovano quindi nelle battiture due strati che debbono essere separati. Lo strato esterno contiene 27 per 100 d'ossigeno e lo strato interno 25 per 100. È probabile che l'ultimo abbia una composizione costante e l'altro una composizione variabile colla durata del contatto dell'aria che fornisce loro l'ossigeno.

Cogli acidi zolforico ed idroclorico, l'ossido delle battiture dà origine a dei sali di protossido e di perossido di ferro. Il signor Berthier ha sempre ricavato da 100 parti di battiture 34 o 36 di perossido di ferro.

L'ossido delle battiture è quindi formato di

4 at. protossido di ferro	64,2	oppure	6 at. ferro	74,5
1 at. perossido di ferro	35,8		7 at. ossigeno	25,5
				100,0
				100,0

Riesce difficile l'analizzare questi ossidi composti se non si separano gli ossidi di cui sono formati come lo ha fatto il signor Berthier. In fatti, ammettendo che le battiture contengano 75 di ferro e 25 d'ossigeno, numeri che si confondono per così dire coi precedenti, si ritrovano 6 at. di protossido ed 1 at. di perossido.

Tale è il risultamento ottenuto dal signor Mesander che si è pure occupato della loro analisi. Vi ha ritrovato 75,25 di ferro e 24,75 d'ossigeno; numeri che rappresentano secondo lui, i risultati seguenti:

Protossido di ferro	72,56	oppure	6 at. protossido	72,92
Perossido di ferro	26,41		1 at. perossido	27,08
Silice.	1,03			
				100,00
				100,00

Ma è evidente che il metodo analitico adoperato del signor Mesander merita poca confidenza. Esso consiste nel disossidare le battiture coll'idrogeno. Il più piccolo errore cengia tutti i rapporti.

Oltre all'ossido particolare che lo costituisce, le battiture contengono qualche volta del silicato di protossido di ferro; qualche volta anche del ferro metallico. Nel primo caso, esse lasciano della silice in gelatina quando si disciolgono con un acido; nel secondo producono del gas idrogeno durante la loro soluzione.

1659. *Ossido della decomposizione dell'acqua.* Quando si sottopone del ferro al calor rosso, all'influenza di una corrente di vapori d'acqua, si produce un ossido particolare, e si sviluppa del gas idrogeno. L'ossido così formato è di un nero brillante collo splendor metallico. È molto magnetico: la sua testitura è cristallina; la sua densità è eguale a 5,400. Trattato cogli acidi, si discioglie e forma dei sali di protossido di ferro, è quindi un composto di questi due ossidi. Questo composto sembra sempre identico, poichè il signor Gag-Lussac vi ha incontrato costantemente da 37 a 38 d'ossigeno sopra 100 di ferro. Ciò non ostante, se è certo che, colla decomposizione dell'acqua, il ferro non dà giammai nè protossido puro, nè perossido puro sarebbe possibile che potesse fornire diverse combinazioni di questi due ossidi. Non si è ancora sottoposto ad esperimenti questa questione, che non è priva di interesse. Gli ossidi composti di ferro inferiore, l'ossido delle battiture per es. sottoposto all'azione del vapor d'acqua, dovrebbe decomporla, se, come fu supposto, l'ossidazione del ferro ha la questa circostanza un limite fisso. Nel caso contrario, si troverebbe tanto meno ossigeno nell'ossido prodotto dal ferro, e dall'acqua quanto più elevata fosse la temperatura durante la sua produzione.

Chechè ne sia, il signor Gag-Lussac vi ha ritrovato in due epoche diverse, ma probabilmente nelle stesse circostanze di temperatura:

Ferro. . .	72,46	oppure	3 at. ferro. .	71,68
Ossigeno. .	27,54		4 at. ossigeno.	28,32
	100,00			100,00

ciò che coincide con un composto di protossido e di perossido di ferro, uniti atomo ad atomo.

1660. *Ossido naturale, ferro ossidulato.* Ordinariamente il ferro ossidulato dei mineralogisti è identico all'ossido precedente. Questo è ciò che il signor Gag-Lussac ha fatto vedere da lungo tempo, e ciò che le ricerche posteriori del signor Berzélius hanno confermato. Il nome di ferro ossidulato non è dunque esatto; ma è consacrato dall'uso.

Il ferro ossidulato possiede lo splendor metallico quando non è misto con corpi stranieri. I grossi cristalli lo possiedono di raro, poichè sono quasi sempre involuppati di laminette di talco. La loro densità varia da 4,3 a 5,0; ma questo dipende dalle impurità che la indeboliscono: essa deve essere di 5,4. I cristalli sono in ottaedri regolari, o in dedecaedri romboidali che ne derivano.

Il ferro ossidulato è molto magnetico. *Le calamite naturali* non sono altro che masse composte di ferro ossidulato che hanno acquistato un magnetismo durevole in causa del loro lungo soggiorno nel seno della terra e per l'influenza del magnetismo terrestre.

Il ferro ossidulato appartiene ai terreni primitivi e vi si ritrova, sia in filoni potenti, sia in istrati oppure formante delle intere montagne come quelle di Taberg in Isvezia; produce il ferro più stimato.

Descostils ha scoperto la presenza del titanio in questa varietà; che ne contiene qualche volta 3 o 4 centesimi. Ma il titanio non è essenziale; questo metallo vi si trova allo stato di ferro titanato, e questo composto vi è mescolato meccanicamente. Trattando il ferro ossidulato coll'acido idroclorico, i due ossidi di ferro si disciolgono ed il ferro titanato si depona per intero.

Il ferro ossidulato contiene qualche volta anche del ferro oligisto cristallizzato e misto intimamente nelle laminette dei suoi proprii cristalli. L'acido idroclorico lo lascia del pari senza alterazione.

Ecco, secondo il signor Karsten, alcune analisi di ferro ossidulato

	Di Danemora	Del Tirolo	Di Gellivara in Lapponia	D'Arendahl in Norvegia
Perossido di ferro.	69,95	67,56	69,40	68,03
Protossido di ferro.	29,53	28,66	28,25	29,25
Matrice	0,15	0,00	0,00	2,45
Ferro titanato . .	0,25	3,31	0,00	0,00
Ferro oligisto . .	0,00 ¹	0,000	1,85	0,00
	99,88	99,53	99,50	99,73

In Isvezia, nella Norvegia, nella Russia si lavora questo minerale in grande quantità, il quale fornisce del ferro eccellente. Si suole sempre torrefarlo per isbarazzarlo di un poco di zolfuro di ferro o di mispikel che contiene quantunque queste sostanze non vi si trovino che in piccolissime quantità. La presenza del titanio lo rende molto refrattario. La sua fusibilità varia del resto assai secondo la natura della sua matrice.

1661. *Etiopie marziale*. È ancor esso un ossido composto di ferro che i farmacisti designano sotto questo nome; ma la composizione di questo non è ancor nota. È probabile che sia allo stato d'idrato.

Per prepararlo si prendono 5 o 6 kilogrammi di limatura di ferro ben netto, che si riduce in pasta coll'acqua. Si rimescola di tempo in tempo il miscuglio, che non tarda a riscaldarsi, e che esala abbondanti vapori acquosi. Si aggiunge nuova acqua a misura che si evapora. A capo di 4 o 5 giorni l'ossidazione è molto inoltrata. Si stempra allora la materia nell'acqua, e si separa per decantazione l'ossido che si è formato. La limatura non intaccata venendo separata dall'ossido, ha luogo su di essa l'operazione precedente. L'ossido deve essere raccolto sopra un filtro, e quando questo è sgocciolato si mette sotto uno strettojo e si fa essicare l'ossido.

La teorica di questa operazione è molto complicata ed offre qualche incertezza. Il ferro puro non ha azione sull'acqua pura alla temperatura ordinaria; ma si impossessa dell'ossigeno dell'aria sciolto nell'acqua e si trasforma al principio in perossido. Quest'ultimo costituisce col metallo un elemento della pila, che opera la decomposizione dell'acqua. Una nuova porzione del ferro si ossida a spese dell'ossigeno dell'acqua; e l'idrogeno dell'acqua, portandosi sul perossido, lo riconduce allo stato di ossido nero. La decomposizione dell'acqua diviene evidente quando si è prodotta una quantità un poco notevole di ossido per l'azione dell'aria; allora in fatti, la temperatura si innalza e si sviluppa dell'idrogeno in notevole quantità. Si vede che l'effetto elettrico dovuto al contatto dell'ossido formato dall'aria e del metallo residuo, può essere ottenuto con tutt'altro processo con eguale risultato. In fatti quando si metta della limatura di ferro sul mercurio con un poco d'acqua, questa viene decomposta, e vi è sviluppo d'idrogeno. Qui il mercurio ed il ferro formano l'elemento della pila. Si spiega pure benissimo coi risultati precedenti, ciò che accade in una campana contenente dell'aria che si capovolge sopra una terrina contenente dell'acqua e del ferro. Quantunque questo metallo non abbia il contatto diretto dell'aria, non tarda ad ossidarsi, e l'aria si spoglia dell'ossigeno. È evidente che in questo caso, l'ossigeno dell'aria è ripreso dall'acqua a misura che questa cede al ferro quello che teneva in soluzione.

Questa maniera di vedere i fenomeni è stata contrastata in questi ultimi tempi. Si è preteso che la decomposizione

dell'acqua non avesse luogo che in ragione della influenza del gas carbonico sciolto in questo liquido. Se la cosa è così, ciò che io non credo, la teorica precedente dovrebbe essere modificata.

I fenomeni che hanno luogo durante la produzione dell'etiope marziale spiegano un fatto assai singolare che ha, in questi ultimi tempi, attirata l'attenzione de' chimici; si è la presenza dell'ammoniaca nella ruggine formata alla superficie dei pezzi di ferro esposti all'aria. La ruggine si produce sempre quando vi è una piccola goccia d'acqua alla superficie del ferro. Questa cede l'ossigeno che ha disciolto, ne riprende dall'aria dell'altro, e così di seguito; in tal modo che la macchia di ruggine si forma dapprima a spese dell'aria. Ben tosto il ferro e la ruggine determinano la decomposizione dell'acqua; l'ossigeno di essa si porta sul ferro, lo ossida, in modo che la macchia di ruggine si dilata come un punto di cancrena. L'idrogeno nascente si unisce almeno in parte all'azoto dell'aria, e produce l'ammoniaca osservata nella ruggine. Nella formazione dell'etiope marziale, si producono pure piccole quantità d'ammoniaca come fu verificato da Anstin.

Quando si esaminano le macchie di ruggine formate alla superficie degli strumenti di ferro o d'acciajo, la presenza dell'ammoniaca od il suo sviluppo colla distillazione non bastano dunque per dimostrare che sono state prodotte da sangue o da liquori di natura animale. Bisogna ricorrere a metodi analitici più diretti.

Sarebbe interessante l'analizzare l'etiope marziale per sapere a qual limite si forma l'ossidazione del ferro alla temperatura ordinaria, sotto l'influenza dell'idrogeno nascente: forse essa è particolare.

Analisi di un miscuglio di protossido e di perossido di ferro.

1662. Questa è una operazione delicata e che si presenta spesso nelle ricerche sui composti di ferro. A misura che la metallurgia si perfeziona, si sente sempre più il bisogno di un buon metodo per eseguire la separazione dei due ossidi di ferro. Io considero come cattivi i processi che consistono nel sopraossidare od a ridurre il miscuglio e concludere dal risultato il rapporto dei due ossidi col calcolo.

Si può facilmente sopraossidare il miscuglio coll'acqua regia e precipitare coll'ammoniaca per avere del perossido puro. L'aumento di peso darà l'ossigeno assorbito dal protossido e per conseguenza la quantità di quest'ultimo.

Ma siccome 878 di protossido non danno che 978 di perossido, ne segue che un errore di una unità sull'aumento del peso dà un errore di 9 unità sulla quantità del protossido. Questo metodo è quindi molto vizioso, quantunque sia in uso nelle analisi de' minerali.

È anche facile di ridurre il miscuglio coll' idrogeno, in modo da ripristinarlo allo stato metallico. La perdita indica l'ossigeno. Si trovano in seguito col calcolo le quantità di protossido e di perossido che corrispondono alle proporzioni ritrovate di ossigeno e di ferro. Le cause d' errore sono della stessa specie che nel processo precedente, e debbono fare rigettare questo metodo che il signor Mosander ha applicato alle analisi delle battiture.

Il signor Enrico Rose adopera il processo seguente che è assai rigoroso. Si introduce la sostanza da analizzarsi in un grande fiasco con turacciolo smerigliato. La sostanza se è facilmente intaccabile, può essere introdotta in piccoli pezzi; in caso diverso deve essere polverizzata. In seguito si espelle l'aria dal fiasco introducendovi dell'acido carbonico che si fa giungere con un tubo che peschi sino al fondo del fiasco. Quando si giudica che questo sia pieno di gas, vi si versa rapidamente l'acido idroclorico necessario per la soluzione. Si ottura il fiasco; si rovescia; e se ne immerge la bocca nell'acqua per escludere il contatto dell'aria esterna. Dopo la soluzione, si apre il fiasco, e si introduce sotto dell'acqua stata soturata nello stesso momento d'idrogeno zolfurato. Bisogna che questa soluzione d'idrogeno zolfurato sia perfettamente chiara, altrimenti bisognerebbe filtrarla rapidamente. Si chiude tosto il fiasco e se ne immerge di nuova il collo nell'acqua. Il liquido diviene lattiginoso. A capo di alcuni giorni lo zolfo è deposto. Non vi è deposito di zolfo quando il minerale non contiene del perossido, ma soltanto del protossido. Lo zolfo essendo deposto, si decanta e si raccoglie tosto lo zolfo sopra un piccol filtro di noto peso; si lava durante la filtrazione. Bisogna per quanto si può impedire il contatto dell'aria perchè l'eccesso d'idrogeno zolfurato non precipiti dello zolfo. Si fa asciugare il filtro a calor dolce, e si pesa; iodi lo si abbrucia per vedere se lo zolfo è puro. Se vi erano delle sostanze non disciolte, esse si ritrovano dopo la combustione dello zolfo. Il peso dello zolfo fa conoscere facilmente la quantità di ossigeno del perossido di ferro che si è combinato coll'idrogeno dell'acido idrozolfurico per formare dell'acqua, mentre il perossido di ferro è stato trasformato in protossido. Triplicando questa quantità si ha la quantità reale di ossigeno appartenente al perossido di ferro.

Bisogna impiegare un eccesso d'idrogeno zolfurato; aprendo il fiasco si deve sentirne ancora l'odore.

Per ritrovare la proporzione di protossido si procede come precedentemente; ma in luogo d'idrogeno zolfurato, si introduce nel fiasco del cloruro doppio d'oro e di potassio, e si ottura. L'oro viene ridotto se vi è del protossido; nel caso contrario non vien ridotto. Dopo alcuni giorni si raccoglie l'oro sopra un filtro, si riscalda a rosso e si pesa. Se ne deduce finalmente la quantità di ossigeno occorso per trasformare il protossido in perossido. Questo metodo è buono quando vi sono col ferro dei metalli precipitabili dall'idrogeno zolfurato. Serve d'altronde di verificazione del precedente.

Si può far uso anche di un processo molto esatto, fondato sulla trasformazione che il cloro fa subire tosto ai sali di protossido di ferro od al cloruro che loro corrisponde. Si discioglie la materia nell'acido idroclorico, si diluisce con acqua, e si divide il liquore in due parti eguali. La prima, trattata col nitrato d'argento, fa conoscere la quantità di cloro che si trova nella soluzione. Si fa passare nel secondo una corrente di cloro ben depurato dall'acido idroclorico col suo passaggio a traverso di un fiasco ripieno di cloruro di calce. Quando vi è eccesso di cloro sul liquore, si porta alla ebollizione per isbarazzarsi del cloro eccedente, e si precipita col nitrato d'argento. Il cloruro d'argento ottenuto al di là della quantità precedente, rappresenta il cloro che ha servito a trasformare il protocloruro in percloruro. La sensibilità di questo processo è tale che 439 parti di protossido che non prenderebbero che 50 parti di ossigeno per perossidarsi, daranno origine a 996 parti di cloruro d'argento.

Con un poco di abitudine si può riescire con un mezzo assai semplice. Il perossido di ferro essendo una base assai più debole del protossido, si precipita il primo quando si versa un carbonato alcalino goccia a goccia nella soluzione acida.

Protocloruro di ferro.

1663. Per ottenere questo composto allo stato secco, bisogna decomporre l'acido idroclorico liquido col ferro, col sussidio di un color dolce; si avviluppa dell'idrogeno e si ottiene una soluzione verde di protocloruro di ferro. Questa evaporata, lungi del contatto dell'aria e riscaldata a rosso, lascia per residuo il composto secco. Questo composto è fusibile ma poco volatile. Si sublima però in pa-

glette bianche quando venga riscaldato a rosso in una storta di grès. Quando è stato fuso, si cristallizza in lamine col raffreddamento. È allora di color grigio e possiede lo splendor metallico. L'ossigeno lo decompone al di sotto del calor rosso e lo trasforma in cloro e perossido di ferro. A rosso oscuro, il vapor d'acqua lo decompone egualmente, ma allora si ottiene dell'acido idroclorico, dell'idrogeno, ed il ferro passa allo stato di ossido nero. L'aria umida produce ad un tempo queste due specie di reazioni, e dà del cloro, dell'acido idroclorico e del perossido di ferro.

Il protocloruro di ferro è molto solubile nell'acqua che colorisce in verde pallido; la sua soluzione, evaporata convenientemente, fornisce de' cristalli in tavole di color verde smeraldo. Contengono dell'acqua d'cristallizzazione. L'alcool discioglie anch'esso il protocloruro di ferro. Il dentossido d'azoto è assorbito dalla soluzione acquosa di questo corpo, come da quella del protozolfato di ferro. L'aria, il cloro, l'acido nittico agiscono nello stesso modo sull'una e sull'altra.

Il protocloruro di ferro è composto di

1 at. ferro	339	43,5	} 100
2 at. cloro	442	56,5	
1 at. cloruro secco	781	63,4	} 100
8 at. acqua	450	36,6	
1 at. cloruro cristallizzato	1231		

Il protocloruro di ferro fa le funzioni di base coi cloruri, bromuri, ioduri, e fluoruri acidi.

Percloruro di ferro.

1664. Si ottiene facilmente col far giungere del cloro secco in eccesso sopra del filo di ferro riscaldato a 400 in circa. Il ferro diviene tosto cadente, e si forma del percloruro in abbondanza che si volatilizza tosto. Il suo vapore, di color giallo bruno carico, va a condensarsi sulle parti fredde del tubo; esso vi cristallizza in laminette o pagliette di color violetto carico, dotate di splendor metallico. Il percloruro di ferro è dunque molto volatile. Posto in contatto coll'acqua vi si discioglie tosto, sviluppando molto calore. Esposto all'aria, cade tosto in deliquescenza. La sua soluzione riproduce poco percloruro colla

evaporazione; si forma dell'acido idroclorico e del perossido che si separano bene al di sotto del calor rosso. Dal che si vede che col sussidio di una temperatura conveniente, il percloruro di ferro deve decomporre l'acqua come il protocloruro. L'ossigeno decompone il percloruro di ferro e lo trasforma in perossido; il cloro viene posto in libertà.

Il percloruro di ferro disciolto è un reattivo di cui i chimici fanno uso frequentemente. Si ottiene con facilità dissociando l'idrato di perossido di ferro nell'acido idroclorico. Si forma egualmente quando si tratta il ferro coll'acqua regia. Le soluzioni di percloruro di ferro hanno sempre una forte reazione acida. Quando vi si aggiunge una base alcalina in quantità insufficiente per decomporle compiutamente, se ne precipita un composto di perossido e di percloruro di ferro che non è stato esaminato. Si forma inoltre un cloruro doppio di ferro e del metallo alcalino; questo rimane in soluzione ed il liquore acquista una forte tinta bruna. Il percloruro di ferro si combina coi cloruri basici e forma un sale volatile coll'idroclorato d'ammoniaca.

Il percloruro di ferro consta di

1 at. ferro . . .	339	oppure	33,65
3 at. cloro . . .	663		66,35
1 at. percloruro .	1002		100,00

Il percloruro di ferro si forma assai di frequente nelle analisi dei composti di ferro; finalmente fa parte di alcuni composti ferruginosi che si adoperano in medicina od in tintura.

Il percloruro di ferro fa le funzioni di acido coi cloruri basici; deve essere facile di produrre dei cloruri composti di percloruro e di protocloruro di ferro.

Bromuri di ferro.

1665. Il protobromuro di ferro si produce assai facilmente tanto in via secca che in via umida. Ciò non ostante il ferro ed il bromo secco reagiscono debolmente l'uno sull'altro se si opera a freddo. Ma, quando si fa giungere sopra del ferro riscaldato a rosso del vapore di bromo, si forma del protobromuro che appare in belle pagliette di color giallo d'oro disseminate nella massa del ferro od attaccate alle pareti del tubo. Coll'intermezzo dell'acqua

e col sussidio di un calor dolce, il bromo intacca rapidamente il ferro e si forma una soluzione di protobromuro di ferro. Il protobromuro ottenuto in via umida venendo riscaldato, perde la sua acqua, si fonde imperfettamente, si decompone in parte e in parte si sublima.

È formato di

1 at. ferro	339	oppure	25,75
2 at. bromo. . . .	978		74,25
1 at. protobromuro .	1317		100,00

Il signor Berthemot e il signor Henry figlio, che hanno esaminato questo bromuro, non hanno ottenuto il perbromuro di ferro puro. Questo si formerebbe senza dubbio col trattare l'idrato di perossido di ferro coll'acido idrobromico liquido.

Sembra che il perbromuro di ferro sia di un colore rosso di mattoni, che sia deliquescente, solubile nell'alcool e decomponibile col calore quando è umido. Queste proprietà coincidono con quelle del percloruro di ferro come poteva aspettarsi. Il protobromuro di ferro dee far le funzioni di base, e il perbromuro quelle di acido.

Joduri di ferro.

1666. Si forma con facilità il protojoduro di ferro, mettendo il ferro in limatura in contatto coll'acqua e col jodo. L'acqua si colora in verde chiaro. Affinchè la reazione sia completa, bisogna riscaldare il miscuglio. Adoperando un eccesso di ferro, si evita la formazione del perjoduro di ferro. Il liquore filtrato, per separare il ferro in eccesso, indi evaporato a pellicola, cristallizza col raffreddamento. I cristalli sono lamellosi e di color verde. Si è il joduro di ferro con acqua di cristallizzazione. Questo perde la sua acqua ad un calor dolce e lascia un residuo bruno carico di joduro puro. Questo composto è fusibile a calor rosso.

È formato di

1 at. ferro	339	oppure	17,8
2 at. jodo. . . .	1566		82,2
	1905.		100,0

Si ottiene il perjoduro di ferro disciolto trattando coll'acido liquido, l'idrato di perossido di ferro. Questo com-

posto deve avere delle proprietà analoghe a quelle del percloruro di ferro. Si ottiene un composto di perjoduro e di perossido di ferro versando nella soluzione di perjoduro una quantità di potassa insufficiente per operarne la decomposizione totale. Si precipita una polvere di color giallo bruno ch'è il joduro di ossido. Si è senza dubbio lo stesso composto od almeno un composto analogo che si forma quando si abbandona all'aria una soluzione di protojoduro di ferro. Vi si produce un deposito giallo bruno, ed il liquore si carica di acido idriodico jodurato.

Il protojoduro di ferro fa le funzioni di base. Si unisce al joduro rosso di mercurio e forma un composto cristallizzabile. Il perjoduro di ferro deve fare le funzioni di acido coi joduri basici.

Fluoruro di ferro.

1667. Il signor Bérzelius ha preparato il protofluoruro col trattare il ferro coll'acido idrofluorico ad un calor dolce. Si sviluppa dell'idrogeno ed il protofluoruro si precipita a poco a poco in piccole tavole quadrate di color bianco. Questo composto è poco solubile nell'acqua, ma si scioglie facilmente in un eccesso d'acido. Si trasforma allora senza dubbio in idrofluato di fluoruro. All'aria il protofluoruro si decompone, ed il ferro si trasforma almeno in parte, in perossido che si depone. Riscaldato in contatto coll'aria la decomposizione è più rapida. Rimane del perossido.

Il perfluoruro che si ottiene col trattare l'idrato di perossido coll'acido idrofluorico è un composto notevole perchè fornisce una soluzione scolorata, la quale coll'evaporazione dà dei minuti cristalli di color rosso di carne tenera, poco solubili, ma interamente solubili nell'acqua. L'ammoniaca anche in eccesso, non decompone interamente il perfluoruro di ferro; ne precipita un composto di perfluoruro e di perossido che è insolubile e di color giallo carico. Essiccata questa sostanza rassomiglia all'ocra gialla.

Zolfuro di ferro.

1668. Il ferro e lo zolfo possono combinarsi in tutte le proporzioni, od almeno il ferro può mescolarsi intimamente col zolfuro di ferro in rapporti sì vari che si possono ottenere delle masse omogenee all'occhio cioè dal bizolfuro di ferro puro sino al ferro che non contiene che

tracce di zolfo appena valutabili nell'analisi. Col sussidio di una fusione moderata, il bizolfuro di ferro stesso può disciogliersi nello zolfo, e quantunque il calore sia capace di separarli, è certo che lo zolfo è ritenuto nella massa da una forza che rende necessario per ottenerne la separazione, l'uso di un calore ben superiore a quello che fa entrare lo zolfo in ebollizione.

Tra tutti questi miscugli indefiniti, è difficile di stabilire dei limiti certi. Laonde venne ammesso un grande numero di composti di zolfo e di ferro di cui alcuni almeno possono sembrare dubbii. Si sono distinti, infatti cinque combinazioni semplici di zolfo e di ferro oltre alle combinazioni che possono effettuarsi tra questi stessi zolfuri.

1669. *Zolfuro octobasico di ferro.* Il signor Arfwedson ha preparato questo zolfuro col sottoporre il sotto zolfato di protossido di ferro idratato all'azione del gas idrogeno. Col sussidio del calor rosso questo sale è decomposto; se ne sviluppa dell'acqua e del gas zolfooso; rimane una polvere di color grigio nero che acquista collo strofinamento uno splendor metallico conservando il suo color grigiastro. Questo zolfuro si discioglie facilmente negli acidi diluiti e fornisce così un miscuglio gassoso formato di sette volumi di idrogeno e di un volume di idrogeno zolfurato. Dal che ne segue che questo zolfuro è composto di

$$\begin{array}{rcl}
 8 \text{ at. ferro} & = & 2717 \text{ oppure } 931 \\
 1 \text{ at. zolfo} & = & 201 \qquad \qquad 6,9 \\
 \hline
 & & 2918 \qquad \qquad 100,0
 \end{array}$$

1670. *Zolfuro di ferro bibasico.* Secondo il signor Arfwedson si è col decomporre il zolfato di protossido di ferro col mezzo dell'idrogeno che si può ottenerlo. Bisogna però aver cura di essiccare il sale prima di sottoporlo all'azione di questo gas. Si sviluppa anche dell'acqua e del gas zolfooso e rimane una polvere simile in quanto all'aspetto alla precedente. Ma questa, disciogliendosi negli acidi deboli, dà origine ad un miscuglio gassoso formato di un volume d'idrogeno e di uno d'idrogeno zolfurato. Dal che ne segue che è composto di

$$\begin{array}{rcl}
 2 \text{ at. ferro} & = & 678 \text{ oppure } 77,13 \\
 1 \text{ at. zolfo} & = & 201 \qquad \qquad 22,87 \\
 \hline
 & & 879 \qquad \qquad 100,00
 \end{array}$$

I zolfuri di ferro octo e bibasici possono decomporre a caldo il gas idrogeno zolfurato. Si trasforma così in zolfuro di ferro simile al zolfuro magnetico della natura.

1671. *Zolfuro di ferro.* Questo è il composto di ferro e di zolfo atomo ad atomo che i chimici adoperano spesso per procurarsi il gas idrogeno zolfurato. È formato di

$$\begin{array}{rcl}
 1 \text{ at. ferro} & = & 339 \text{ oppure } 62,77 \\
 1 \text{ at. zolfo} & = & 201 \quad \quad 37,23 \\
 \hline
 & & 540 \quad \quad 100,00
 \end{array}$$

Questo zolfuro è assai più fusibile del ferro. La sua frattura è lamellosa, di un giallo bronzo con debole splendor metallico. L'aria secca non ha azione su di esso alla temperatura ordinaria; ma col sussidio di un calor moderato, lo trasforma in zolfato dentro di protossido di ferro. Un calore più forte col contatto dell'aria lo farebbe passare allo stato di gas zolforoso e di perossido di ferro. L'idrogeno non ha azione su di lui, ma l'idrogeno zolfurato lo trasforma in zolfuro magnetico naturale. Gli acidi deboli lo disciolgono senza residuo, producendosi del gas idrogeno zolfuroso puro. L'acido nitrico e l'acqua regia lo intaccano formando dei sali di ferro e ponendo una parte dello zolfo a nudo, mentre l'altra si trasforma in acido zolfurico. Se questi acidi sono deboli, si sviluppa in oltre un poco di idrogeno zolfurato. Il zolfuro di ferro può combinarsi col protossido di ferro. Questo composto si ottiene col riscaldare a rosso un miscuglio convenientemente dosato di ferro metallico di zolfo e d'ossido di ferro. Il zolfuro di ferro si unisce pure ai zolfuri alcalini ed agli altri zolfuri metallici. Il signor Berthier che ha studiato questi zolfuri doppi, consiglia l'uso del zolfuro di ferro e di calcio per la preparazione del gas idrogeno zolfurato.

Si ottiene il zolfuro di ferro puro col ridurre col mezzo del carbone, il solfato di protossido di ferro essiccato. Si è questo prodotto che tende a formarsi anche tutte le volte che si mette in presenza lo zolfo ed il ferro ad una temperatura elevata. Ma siccome il zolfuro di ferro può disciogliere del ferro e può ritenere una maggiore quantità di zolfo, non è facile di ottenere il prodotto puro con questo processo. Per giungere all'intento si pone dello zolfo in un crociuolo con lamine sottili di ferro e si riscalda. Il ferro si unisce allo zolfo a calor rosso con grande sviluppamento di calore. Si spinge il fuoco sino a

perfetta distillazione dello zolfo eccedente, e dopo il raffreddamento si piegano le lamine di ferro per far cadere in iscaglie tutto il zolfuro formato. Il ferro in eccesso avendo conservato la sua duttilità viene riconosciuto per questo carattere e si separa molto facilmente dal zolfuro. Se si avesse riscaldato troppo questo ferro si sarebbe disciolto nel zolfuro e questo sarebbe impuro.

Quando si vuol preparare questo zolfuro pei bisogni dei laboratorii, si fa un miscuglio di parti eguali di ferro in limatura fina e di zolfo, e si proietta a piccole dosi in un crociuolo rovente. Il zolfuro, così formato non è sempre puro e ritiene spesso del sesquizolfuro in combinazione col zolfuro neutro.

Si può ottenere con facilità il zolfuro col riscaldare un miscuglio atomo da atomo di bizolfuro di ferro e di ferro metallico.

Quando il ferro è riscaldato a rosso quasi bianco e venga toccato con un bastone di zolfo, entra tosto in fusione per la produzione celere del zolfuro di ferro. Si può cavar partito di questa proprietà per forare rapidamente ed anche con precisione delle barre e delle lamine di ferro; ma il ferro diviene fragile. La combinazione dello zolfo e del ferro si effettua sempre con produzione di molto calore. Si opera benissimo tra il ferro in fili e lo zolfo in vapori riscaldato a rosso. Per assicurarsene si riscalda l'estremità di una canna da fucile a rosso rosa e si lasciano cadere dei pezzi di zolfo nella parte riscaldata. Se si chiude in seguito l'estremità aperta, lo zolfo in vapori sfugge per focone e ponendo del filo di ferro nel getto, abbraccia quasi con tanta vivacità come nel gas ossigeno, producendosi del zolfuro di ferro.

1672. Il zolfuro neutro di ferro può ottenersi allo stato d'idrato. Si prepara facilmente sotto questa forma, decomponendo un sale di protossido di ferro col mezzo di una soluzione di qualche monozolfuro alcalino. Il precipitato è nero. Può essere lavato sinchè l'acqua di lavatura contiene qualche sale in soluzione; ma quando l'acqua passa pura, essa ne discioglie qualche traccia e si colora in verde.

L'idrato di zolfuro di ferro così preparato è facilmente alterabile all'aria. Il ferro si ossida e lo zolfo diviene libero. Operando sopra grandi masse, il calore prodotto con questa reazione sarebbe sufficiente per portare la sostanza sino a calor rosso.

In fatti, si è con un prodotto analogo che Lémery credeva poter imitare gli effetti dei vulcani: questa sostanza

è ancor nota col nome di *Volcano di Lémery*. Si ottiene col mescolare insieme 60 parti di limatura di ferro e 40 di zolfo, riducendo il miscuglio in pasta con un poco d'acqua, ed esponendolo ad un calor dolce in un pallone. Nell'estate, non è nemmeno necessario di riscaldare, potendo la combinazione operarsi da sè stessa a capo di alcune ore. Il ferro, lo zolfo e l'acqua si uniscono in questa esperienza con un grande sviluppo di calorico. L'eccesso di acqua si vaporizza vivamente, e si sviluppano nello stesso tempo delle tracce di idrogeno o di idrogeno zolfurato. Questi gas non procedono dalla decomposizione dell'acqua, ma bensì dallo zolfo che ne contiene sempre.

Il zolfuro idrato così prodotto quando sia garantito dal contatto dell'aria, coll'otturare il pallone tosto che lo sviluppo dei vapori è terminato, possiede la proprietà di infiammarsi tosto all'aria, anche quando è compiutamente raffreddato. La massa si riscalda e diviene incandescente tosto che si permette all'aria di entrare nel pallone, o meglio quando si stende la materia all'aria in istrati di un pollice o due di grossezza. La combustione che si stabilisce trasforma il zolfuro in zolfato. Una parte dello zolfo passa però allo stato di gas zolfoso.

Si è la formazione di questo zolfuro idrato e la sua combustione che avevano dato a Lémery un'immagine degli effetti vulcanici. Un miscuglio di alcune libbre di zolfo e di ferro convenientemente bagnato posto in un foro e ricoperto di terra ben battuta, produce a capo di alcune ore una specie di eruzione occasionata dall'abbondante sviluppo di vapori d'acqua che accompagnano la formazione del zolfuro. Nello stesso tempo il zolfuro si trova proiettato nell'aria e si infiamma. Ma qualunque questa esperienza riproduca gli effetti meccanici e l'elevazione di temperatura che caratterizzano i vulcani, è ben lontana di offrirne i fenomeni chimici.

L'infiammazione sì facile del zolfuro di ferro spiega diversi fenomeni naturali di grande interesse. Così certe piriti resistono assai bene all'azione dell'aria; altre al contrario vi cadono prestissimo in efflorescenza, si gonfiano, si stemperano e si convertono in zolfato di protossido di ferro. Le piriti ruggiate sono soggette a questo effetto, anche nell'aria che è lontana dall'essere saturata di umidità. Si attribuisce questo fenomeno alla presenza del zolfuro di ferro interposto nel bizolfuro che costituisce le piriti.

Si è ancora alla presenza di questo stesso zolfuro di

ferro che si ricorre per ispiegare l'infiammazione spontanea dei carboni fossili. Si conoscono molte miniere di carbon fossile che si sono accese in modo da rendere impossibile la loro escavazione. Si sa pure che accade spesso che mucchi di carboni fossili prendono fuoco all'aria senza cause apparenti. Il tutto induce a credere che questi fenomeni sono dovuti alla reazione dell'aria sopra il zolfuro di ferro interposto nel carbon fossile.

Sesquizolfuro di ferro.

1673. Il sesquizolfuro di ferro corrispondente all'ossido rosso può ottenersi secondo il signor Berzélius col far passare del gas idrogeno zolfurato sul perossido o sull'idrato di perossido riscaldato ad una temperatura che non oltrepassi i 100. Questo zolfuro conserva la forma dell'ossido adoperato. È di un verde che tende alquanto al giallo ed acquista dello splendore collo strofinamento. Col calore si trasforma in zolfuro magnetico, con isviluppo di zolfo. Gli acidi gli fanno subire un'azione particolare. Si formano dei sali di protossido con isviluppo di idrogeno zolfurato. Nello stesso tempo si separa del bizolfuro di ferro che si precipita e che gli acidi non intaccano. È formato di:

2 at. ferro	678	oppure	52,9
3 at. zolfo	602		47,1
	1280		100,0

Quantunque questo zolfuro corrisponda ai sali di perossido di ferro, non è però facile di prepararlo in via umida.

In fatti, quando si versa goccia a goccia un monozolfuro alcalino in una soluzione per es. di percloruro di ferro, si depone un precipitato nero che sembra omogeneo e che deve constare di sesquizolfuro. Ma se si tenta di lavarlo e di essiccarlo, l'aria ossida il ferro, mette lo zolfo a nudo, e la combinazione si trova interamente alterata.

Quando al contrario si versa la soluzione di ferro goccia a goccia nel monozolfuro alcalino, si depone dello zolfo e la soluzione di ferro è ricondotta ad uno stato corrispondente al protossido di ferro. Continuando l'esperienza, si ottiene del protozolfuro che si mescola collo zolfo di già deposto.

Sono alcune difficoltà dello stesso genere che impediscono la formazione dei zolfuri di ferro corrispondenti ai polizolfuri alcalini. Noi non conosciamo infatti nè trizolfuri, nè

quadrizolfuri , nè quintizolfuri di ferro , ma un bizolfuro soltanto.

Bizolfuro di ferro.

1674. I chimici sono stati privi per lungo tempo di qualunque mezzo per formare il bizolfuro di ferro. In oggi se ne conoscono molti atti a produrre questa combinazione. Abbiamo veduto in fatti che è uno dei prodotti dell'azione degli acidi sul sesquizolfuro di ferro. Il signor Berzélins se lo è procurato anche con un altro processo. Egli fa passare del gas idrogeno zolfurato sul perossido di ferro o sul suo idrato naturale od artificiale, riscaldato ad una temperatura intermedia tra 100° ed il calor rosso. L'azione al principio è viva; si sviluppa dell'acqua, del gas zolfoso e dell'idrogeno puro. Sul fine non si sviluppa che del gas idrogeno zolfurato misto con idrogeno. Si forma dunque in primo luogo del zolfuro di ferro inferiore che toglie in seguito lo zolfo all'idrogeno zolfurato. Dal che ne segue che se l'operazione è sospesa troppo presto, si ottengono dei miscugli di bizolfuro con zolfuri inferiori. Questi miscugli, si trasformano rapidamente all'aria in zolfato di ferro. Questa azione rapida dell'aria dipende senza dubbio da qualche azione galvanica che si esercita tra il bisolfuro ed i zolfuri inferiori con cui è mescolato.

Il bizolfuro di ferro è formato di:

1 at. ferro	339	oppure	45,74
2 at. zolfo	402		54,26
	741		100,00

Sottoposto all'azione del fuoco, perde diverse porzioni di zolfo secondo che la temperatura è più o meno elevata. Quando la si mantiene a rosso, sino a tanto che se ne sviluppa dello zolfo, ma ad una temperatura insufficiente per far entrare il residuo in fusione, perde il quarto almeno del suo zolfo e si trasforma in un composto simile alla pirite magnetica naturale. Se si innalza la temperatura al grado necessario per fondere il residuo, il bizolfuro perde allora la metà del suo zolfo e si trasforma così in solfuro di ferro.

Ad un calor rosso, l'aria trasforma il bizolfuro di ferro in gas zolfoso ed in perossido di ferro. Gli acidi hanno poca azione su questo corpo, ma l'acqua regia lo intacca;

il ferro è trasformato in percloruro e lo zolfo in acido zolforico: ma una porzione di zolfo è sempre messa a nudo.

1675. Il bizolfuro di ferro esiste abbondantemente in natura. È stato indicato dai mineralogi coi nomi di *pirite*, *pirite marziale*, *ferro zolfurato*, ecc. La pirite si presenta in cristalli cubici o in dodecaedri che il signor Becquerel è giunto a produrre con processi galvanici. D'ordinario sono assai precisi; possiedono lo splendor metallico assai forte. Il loro colore varia dal giallo d'ottone al giallo di bronzo. La loro frattura è vetrosa o scabra. Sono duri abbastanza per far fuoco sotto l'acciarino, per cui ne fu fatto uso per dar fuoco all'esca delle armi da guerra primache s'applicasse a quest'uso la pietra focaja. La densità della pirite è di 4,8.

La pirite s'incontra in tutti i terreni, e forma spesso dei depositi assai estesi. È uno dei minerali più diffusi in natura. Nei terreni antichi la pirite è regolarmente cristallizzata oppure si presenta in massa a frattura vetrosa o scabra. Nei terreni recenti come gli schisti marnosi, le marne, le argille, la creta, trovasi in ardioni isolati, sferoidali, a frattura fibrosa raggiata. La loro superficie ha delle asprezze che si riconoscono per angoli solidi appartenenti ad un ottaedro e qualche volta ad un cubo. Questa varietà di pirite assorbe facilmente l'ossigeno dell'aria. La pirite dei terreni antichi resiste assai meglio, a meno che non sia allo stato di *pirite bianca*. Questa varietà differisce dalla precedente per le proprietà fisiche e pochissimo per la composizione. Ma la pirite bianca si decompone facilmente all'aria. Sembra che contenga allo stato di miscuglio delle tracce di pirite magnetica o di protozolfuro di ferro, che rendono la sua alterazione più rapida per un effetto galvanico.

Le piriti contengono spesso dell'argento, del rame, e del fosfato o carbonato di calce. Per analizzarle, si trattano da prima coll'acido acetico che discioglie i sali di calce. Il residuo viene trattato coll'acqua regia diluita; a misura che ha luogo la soluzione, lo zolfo si precipita in parte. Si filtra per raccoglierlo, e dopo di aver lavato ed essiccato il filtro, si riscalda a rosso in un crociuolo di porcellana; lo zolfo si abbrucia e rimane la matrice. Il liquore precipitato da un carbonato alcalico dà il ferro allo stato di perossido. L'acido zolforico che contiene viene dosato col cloruro di bario.

I zolfati di ferro che si trovano in natura procedono dalla decomposizione delle piriti esposte all'aria. Il pro-

tozolfato che ne risulta, venendo trasformato coll'azione prolungata dell'aria in sottosale di perossido insolubile ed in un sale solubile assai acido, può dare origine ad altri zolfati. L'acido zolfoforico del sale acido si combina qualche volta colla magnesia, coll'allumina, o colla calce che si trovano nelle piriti, e produce dei zolfati di magnesia, d'allumina o di calce. Le arti cavano partito da questa reazione per formare in grande i due primi di questi sali.

1676. *Pirite magnetica*. Si indica sotto questo nome alcuni composti probabilmente assai variati di zolfuro di ferro e di bizolfuro e forse anche di sesquizolfuro di ferro. La pirite magnetica non si incontra che nei terreni primitivi. Differisce poco dalla pirite comune pel suo aspetto, ma essa è magnetica, proprietà di cui manca il bisolfuro. La sua densità è di 4,52.

La pirite magnetica viene più facilmente intaccata dagli acidi della pirite ordinaria. Essa si altera pure più facilmente all'aria. È composta di:

6 at. zolf. di ferro	3240	oppure	7 at. ferro	2373	oppure	59,4
1 at. bizolf. di ferro	741		8 at. zolfo	1608		40,6
1 at. pirite magoet.	3981			3981		100,0

Secondo il signor Sfromeyer, evvi un'altra varietà di pirite magnetica nella quale i due zolfuri contengono l'eguale proporzione di zolfo. Questa è dunque formata di:

2 at. zolfuro	1080	oppure	3 at. ferro	1017	oppure	55,8
1 at. bizolfuro	741		4 at. zolfo	804		44,2
	1821			1821		100,0

Diversi processi, come si è veduto negli articoli precedenti, permettono di riprodurre la pirite magnetica. Sembra che fra queste due varietà, sia la prima che si formi più facilmente. Ciò non ostante questi zolfuri composti artificiali avrebbero bisogno di essere sottoposti ad un esame generale.

Seleniuro di ferro.

1677. Il seleniuro di ferro si forma direttamente e probabilmente anche cogli altri processi usati per la produzione de' zolfuri di ferro. Il protoseleniuro, il solo che sia stato esaminato si ottiene col mescolare della limatura di

ferro e del selenio e col riscaldare sino a che l'eccesso di selenio siasi dissipato. La combinazione si effettua senza sviluppo di luce. Si può ottenere ancora il seleniuro di ferro col far giungere il vapore di selenio sulla limatura di ferro riscaldata a rosso. In questa circostanza vi è ignizione. Il seleniuro di ferro si ottiene in masse coerenti, a frattura granulata, di color grigio giallastro, con isplendor metallico. È duro e fragile.

Al cannello, si trasforma in un bottone nero di selenito di ferro. Una parte del selenio si abbrucia, diffondendo l'odore di rafano. Il seleniuro di ferro si discioglie nell'acido idroclorico con isviluppo d'idrogeno seleniato. Questo è il miglior mezzo per ottenere questo gas.

Il seleniuro di ferro, pulverizzato e riscaldato col selenio, si trasforma in un perseleniuro insolubile nell'acido idroclorico, ma decomponibile a calor bianco. Il protoseleniuro di ferro è formato di:

1 at. ferro	339	oppure	40,62
1 at. selenio	496		59,38
	835		100,00

Fosfuro di ferro.

1678. Questo fosfuro è grigio, a frattura striata, o granulata, assai aggro, e fusibile a color rosso. Si può ottenerlo cristallizzato in prismi romboidali molto distinti. Ad una temperatura elevata, non si altera purchè sia garantito dal contatto dell'aria. Nell'ossigeno od all'aria si trasforma col calore in sotto fosfato di perossido. Al calore dell'ebollizione, l'acido nitrico e l'acqua regia lo decompongono facendo passare il ferro allo stato di perossido, ed il fosforo allo stato d'acido fosforico.

Si può preparare questo fosfuro col far passare del fosforo in vapori sul ferro incandescente, oppure decomponendo il fosfato di ferro col mezzo del carbone. Si può anche trattare col crociuolo un miscuglio di carbone, d'acido fosforico o di fosfato acido di calce e di ferro in limatura, od anche riscaldare semplicemente della limatura di ferro coll'acido fosforico o col fosfato acido di calce.

Il fosfuro di ferro così ottenuto pare sempre eguale e la sua composizione dipende piuttosto dalla temperatura adoperata che dalle dosi e dalla natura del processo. Contiene circa 20 per cento di fosforo. Ciò che fa in atomi:

2 at. ferro	=	678	oppure	77,57
1 at. fosforo	=	196		22,43
		874		100,00

Quando si tenta di cambiare il ferro con una maggior quantità di fosforo, quest'ultimo si sviluppa a calor rosso ed il ferro non ne ritiene che il 20 per cento. Quando si tenta di produrre un fosforo più ricco di ferro, non si trovano più limiti, potendo il ferro unirsi col fosforo in tutte le proporzioni possibili, da 20 centesimi sino a quantità incalcolabili nelle analisi. I diversi composti così prodotti possono essere considerati come miscugli di ferro e di sotto fosforo di ferro. Checchè ne sia la presenza del fosforo rende il ferro assai più fragile a freddo. Esaminando i processi che possono dar origine al fosforo di ferro, si vede che il ferro od almeno la ghisa del commercio, debbono contenere quasi sempre del fosforo. In fatti nella fusione dei minerali di ferro, questi si trovano ad una temperatura elevata in presenza del carbonio e possono prendere del fosforo sia dai fosfati che contengono, sia dai fosfati che la cenere del combustibile contiene sempre. Fortunatamente il fosforo, quantunque nocivo alla qualità del ferro, non esercita però effetti molto sensibili che in dose sìquanto forte. Il signor Karsten ha trovato i seguenti risultamenti coll'esaminare l'influenza del fosforo sulle qualità del ferro.

10000 parti di ferro e 30—di fosforo danno un ferro la cui tenacità non è alterata sensibilmente.

- | | |
|-----|---|
| Id. | e 50—ferro ancora buono, resistente alla percossa. |
| Id. | e 66—può ancora piegarsi ad angolo retto, si rompe qualche volta sotto la percossa. |
| Id. | e 75—si rompe spesso colla percossa o colla piegatura. |
| Id. | e 80—si rompe spessissimo colla percossa e colla piegatura. |
| Id. | e 100—non può più piegarsi ad angolo retto. |

Il ferro che contiene di più di un centesimo di fosforo non è opportuno per alcun uso industriale. La maggior

parte dei ferri del commercio ne contengono due o tre millesimi, proporzioni che li rende più duri senza nuocere sensibilmente alla loro tenacità.

Per determinare la proporzione del fosforo contenuto nel ferro, bisogna, secondo il signor Karsten, discioglierne tre gramme nell'acqua regia ed evaporare la soluzione a secco. Si mescola il residuo con tre volte il suo peso di carbonato di potassa e si riscalda il tutto a rosso in un crociuolo di platino per quindici o venti minuti. La massa, stemperata nell'acqua bollente, deve essere gettata su di un filtro che ritiene l'ossido di ferro. Il liquore contiene l'eccesso di carbonato di potassa, il fosfato ed il silicato di potassa. Deve essere saturato d'acido idroclorico, evaporato a secco, indi ridiscioltto nell'acqua per separarne la silice che si raccoglie sopra un filtro. Questa fa conoscere il peso del silicio contenuto nel ferro. Il nuovo liquore deve essere trattato coll'ammoniaca in eccesso per verificare se contiene dell'allumina, che si precipita in questo caso in istato di sottosolfato. Questa separata, si rende acido il liquore con acido acetico e vi si aggiunge un lieve eccesso d'acetato di piombo. Si forma un deposito bianco di fosfato di piombo che si raccoglie sopra un filtro e che si riscalda a rosso cupo per pesarlo. Questo sale contiene 19,4 per cento di acido fosforico o 5,8 per cento di fosforo.

Arseniuro di ferro.

1679. Il ferro e l'arsenico possono unirsi in diverse proporzioni. Questi arseniuri sono più fragili, più fusibili e più duri del ferro. Hanno lo splendor metallico e conservano la proprietà magnetica sin tanto che l'arsenico non entra per una metà nel composto. Gli acidi deboli attaccano gli arseniuri di ferro con sviluppo d'idrogeno arsenicato.

La presenza dell'arsenico nel ferro lo rende fragile a freddo od a caldo secondo la dose. Quantunque l'arsenico si incontri assai spesso nelle miniere di ferro, pure la decomposizione degli arseniuri è abbastanza facile colle arrostiture, perchè i ferri del commercio ne siano assai di rado alterati. Nella dose di due o tre centesimi, l'arsenico rende il ferro talmente fragile a caldo che non può essere adoperato. Proporzioni debolissime d'arsenico ed appena sensibili all'analisi, rendono il ferro più fragile; ma non se ne accorge che col mezzo di saggi assai precisi;

La natura ci offre dell'arseniuro di ferro mescolato colla

pirite magnetica. Sembra anche che ve ne siano molte varietà. Si trova un arseniuro di ferro formato di

1 at. ferro	339	oppure	41,9
1 at. arsenico	470		58,1
	809		100,0

Ma non sono in tal modo composti gli arseninri i più comuni. Si è ritrovato, in fatti nell'arseniuro di Reichenstein.

	Klaproth.	Karsten.
Ferro . .	38	32,35
Arsenico .	62	65,88
Zolfo . .	00	1,77
	100	100,00

Il sesquiarseniuro di ferro sarebbe composto di

2 at. ferro	678	oppure	32,5
3 at. arsenico	1410		67,5
	2088		100,0

Ciò che si accorda coll' analisi del signor Karsten.

Si conosce finalmente un biarseniuro di ferro, ma non venne ancora osservato che in combinazione nel mispikel. È probabile però che si ritroverà isolato. È formato di

1 at. ferro	339	oppure	26,5
2 at. arsenico	940		73,5
	1279		100,0

Il minerale noto sotto il nome di *ferro arsenicale* è quasi sempre un sesquiarseniuro di ferro. È di color bianco di stagno, a frattura di grana fina poco splendente. Fa fuoco sotto l'acciarino, e le scintille diffondono un vapore bianco che ha odor d'aglio. Non è magnetico. Non trovasi che nei terreni primitivi.

Il ferro arsenicale non può servire come minerale di ferro, ma viene trattato in grande per ricavarne l'arsenico. L'arrostitura decompone questo minerale; il ferro rimane allo stato di perossido e l'arsenico si sublima sotto forma di acido arsenioso.

Mispikel.

1680. Si conosce sotto questo nome un composto di arsenico, di zolfo e di ferro che incontrasi in natura. Contiene

			Chevreul.
2 at. ferro	678	33,5	34,9
2 at. arsenico	940	46,5	43,4
2 at. zolfo	402	20,0	21,7
	2020	100,0	100,0

Il mispikel è grigio bianco ed ha lo splendor metallico. Si cristallizza in prismi diritti romboidali. La sua densità è di 6,52. Rassomiglia molto al ferro arsenicale, con cui fu spesso confuso. Trovasi ancor esso nei terreni primitivi. È un composto atomo ad atomo di bizzolfuro e di bisarseniuro di ferro. Quando si arrostitisce, si trasforma in perossido di ferro, acido arsenioso e gas zolfoso. Quando viene riscaldato in vasi chiusi, si trasforma in protozolfuro di ferro ed in zolfuro d'arsenico.

Per analizzare il mispikel, si tratta coll'acqua regia a caldo. Lo zolfo si trasforma in acido zolfurico. Il ferro passa allo stato di percloruro. Si satura il liquore con un carbonato alcalino; ciò che produce un precipitato d'arseniato di ferro. Dal liquore filtrato si separa l'acido zolfurico col cloruro di bario. Il precipitato d'arseniato di ferro viene in seguito trattato in un crociuolo col carbonato di potassa, che passa allo stato di arseniato mettendo a nudo l'ossido di ferro. Separato quest'ultimo coll'acqua, si satura il liquore filtrato, e vi si versa dell'acetato di piombo che precipita l'acido arsenico allo stato di arseniato di piombo.

Prima di procedere all'analisi, si separa la matrice col mezzo dell'acido idroclorico; se è insolubile in quest'acido o nell'acqua regia, si ritrova essa dopo l'azione di quest'ultima. Quando il mispikel contiene del cobalto o del nickel, l'analisi diviene più complicata e deve farsi come quella del kupfer-nickel.

Azoturo di ferro.

1681. Il ferro non forma combinazioni stabili coll'azoto, ma può unirsi con questo corpo. Si ottiene del ferro più o meno carico d'azoto quando si fa passare il gas ammo-

niaco sul filo di ferro cadente. L' idrogeno viene posto in libertà, come pure una grande quantità d' azoto, ed il ferro rimane unito ad una porzione molto varia di quest' ultimo gas. L' azoturo di ferro essendo decomponibile dal solo calore, è facile di comprendere che la quantità di azoto combinata deve variare colla temperatura impiegata. Dall' esperienze di Desprez risulta che il ferro ritiene spesso da 6 a 7 per cento d' azoto. Non ha potuto fargliene prendere nemmeno sotto l' azione ripetuta del gas ammoniaco, più di 10 ad 11 per cento. Da ciò ne segue che questo azoturo è bibasico. Deve dunque contenere

		Desprez.
2 at. ferro	678,0 oppure 88,5	89,6
1 at. azoto	88,5	11,5
	766,5	100,0
		100,0

Questo azoturo è bianco, fragile ed anche friabile, magnetico e meno alterabile all' aria od all' acqua del ferro stesso. È più leggero del ferro, poichè la sua densità non è che di 5 in circa. Riscaldato fortemente, perde il suo azoto; ma il ferro residuo conserva l' apparenza che la combinazione gli aveva dato.

Gli acidi agiscono sopra questo azoturo come sul ferro, ma ne fanno sviluppare un miscuglio di idrogeno e di azoto. Si forma inoltre una grande quantità d' ammoniaca che resta in combinazione coll' acido adoperato.

Boruro di ferro.

1682. Secondo il signor Lassaigne, questo composto si ottiene col ridurre il borato di ferro col mezzo del gas idrogeno. Risulta dalle esperienze del signor Arfwedson che l' acido borico non viene ridotto in questa circostanza.

Siliciuro di ferro.

1683. Non si conosce il siliciuro di ferro puro, ma il silicio si combina, assai facilmente col ferro, come lo hanno dimostrato le esperienze di Berzelius e quelle di Stromeyer. Secondo quest' ultimo chimico, che ha esaminato queste specie di composti colla maggior cura, sarebbe difficile se non impossibile di ottenere il siliciuro di ferro esente di carbonico; si incontrerebbero egualmente gravi ostacoli nel preparare dei composti a proporzioni fisse tra questi tre corpi.

Per preparare il siliceo-carburo di ferro, si fa un miscuglio, di silice, nero di fumo e ferro in limatura; riducendolo in pasta con olio di lino. Si pone la pasta in un crociuolo di Assia, e si riscalda al fuoco di una buona fucina per un ora e più. A capo di questo tempo, si ritrova il siliceo-carburo di ferro in globetti metallici disseminati nella polvere di carbone o di silice in eccesso contenuta nel crocinolo. Si adoperano 100 parti di ferro, 70 di silice e 3 o 6 di carbone quando si voglia ottenere un composto duttile; con 10 a 12 o più di carbone, si ottiene un composto fragile.

La densità dei grani così ottenuti varia da 6,77 a 7,32. In generale, i meno densi sono quelli che contengono maggior quantità di silicio.

Il signor Stronmeyer ha riconosciuto nei grani così preparati quattro varietà principali. La prima ubbidisce un poco al martello; ma dopo alcuni colpi si separa in frammenti granulari. Non si lascia polverizzare che con grande difficoltà. La sua superficie esterna offre un aspetto cristallino e delle asprezze; è un poco brillante. La sua tessitura è lamellare. Le lamine sono brillanti e di un colore analogo a quello del platino.

La seconda rassomiglia alla precedente per quanto concerne la fragilità, ma la sua superficie è liscia, brillante e di un colore analogo a quello dell'antimonio. La sua frattura al contrario è grigiastra, quasi senza splendore. La lima vi dà uno splendore assai vivo. La sua tessitura è granulare, un poco scagliosa.

La terza rassomiglia alla ghisa bianca. È ad un di presso dotata della stessa fragilità delle precedenti. La sua superficie esterna al pari che la sua frattura hanno lo splendore ed il colore dell'argento o dello stagno. La sua tessitura è granulare, compatta. Questa varietà è la più rara.

La quarta è assai più duttile; rassomiglia ora all'acciajo fuso, ed allora è molto duttile, ora si avvicina all'acciajo ordinario, ed in questo caso è più dura. Questa varietà si indurisce colla tempera, e si colora colla ricottura come l'acciajo ordinario.

Tutte queste varietà sono più dure del ferro lavorato, cedono alla lima e acquistano allora uno splendore assai vivo, specialmente l'ultima; esse sono magnetiche e conducono bene il fluido elettrico.

Gli acidi zolforico ed idroclorico disciolgono questi composti col sussidio del calore. Si sviluppa un miscuglio d'idrogeno e di idrogeno carbonato accompagnato di un olio fetido. Si ottiene per residuo molta silice in gelatina. L'a-

cido nitrico e l'acqua regia esercitano un'azione più viva, ma bisogna sempre riscaldare per estrarne le ultime parti di ferro, a causa della produzione delle croste selciose che involuppano i globetti.

Ecco l'analisi di questi diversi composti secondo il signor Stromeyer :

	Varietà lamellosa.	Varietà granulare.	Varietà compatta.	Varietà duttili poco duttile. duttilissima.	
Carbonio.	5,38	4,6	3,1	1,8	1,6
Silicio.	9,27	8,0	5,7	3,0	2,2
Ferro.	85,35	87,4	91,2	95,2	96,2
	100,00	100,0	100,0	100,0	100,0

Questi composti rassomigliano talmente a quelli che seguono che avremmo potuto riunirli in uno stesso articolo.

Carburi di ferro.

1684. Il ferro ed il carbonio possono unirsi insieme e dare origine a composti variati e di molta importanza nelle arti, cioè alle diverse specie di ghise e di acciai. Le ghise e gli acciai al pari del ferro ordinario contengono del carbonio in proporzioni che non sembrano ben determinate. È però difficile di pronunziare a questo riguardo, tanto a causa della debole quantità di carbonio che vi si ritrova, che in ragione delle singolari variazioni che presenta questo carbonio nel suo modo di combinazione.

Per ben comprendere i diversi caratteri delle ghise, bisogna stabilire la loro composizione e studiarne in minuto i principali tratti. Si distinguono quattro specie di ghisa; la bianca, la screziata, la grigia e la nera.

La ghisa screziata non è che un miscuglio di ghisa bianca e di ghisa grigia. La ghisa nera sembra essere una ghisa grigia i cui caratteri sono più sviluppati.

La ghisa grigia o nera è dolce, granulare ed un poco malleabile. La bianca o screziata è dura, cristallizzata e molto fragile. Ciascuna di queste varietà offre dei vantaggi o degli inconvenienti per le diverse operazioni delle arti. Contengono tutte molto ferro, del carbonio, e del silicio come principii essenziali. Vi si trova accidentalmente del manganese, del fosforo, e dello zolfo in quantità molto varie.

Ecco secondo Gay-Lussac la composizione di alcune varietà di ghisa.

Ghise grigie ottenute col carbone di legna.

	Di Champagne	Del Nivegnais	Del Berry ottenuto un miscuglio di coke e carbon di legna
Carbonio .	2,100	2,254	2,319
Silicio . .	1,060	1,030	1,920
Fosforo. .	0,869	1,043	0,188
Manganese. tracce.		tracce.	tracce.
Ferro . .	95,971	95,673	95,573
	100,000	100,000	100,000

Ghise grigie ottenute col coke.

	Del paese di Galle.	Del paese di Galle.	Del paese di Galle.	Della Franca Contea.	Del Creosot.
Carbonio .	2,450	2,550	1,666	2,800	2,021
Silicio . .	1,620	1,200	3,000	1,160	3,490
Fosforo .	0,780	0,440	0,492	0,351	0,604
Manganese. tracce.		tracce.	tracce.	tracce.	tracce.
Ferro . .	95,150	95,810	94,842	95,689	93,885
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

Ghise bianche ottenute col carbone di legna.

	Di Champagne.	Dell'Isère.	Di Siegen	Di Coblentz.
Carbonio .	2,324	2,636	2,690	2,441
Silicio . .	0,840	0,260	0,230	0,230
Fosforo. .	0,703	0,280	0,162	0,185
Manganese. tracce.		2,137	2,590	2,490
Ferro . .	96,133	94,687	94,328	94,654
	100,000	100,000	100,000	100,000

1685. Risulta dal complesso di queste analisi che tutte le ghise contengono come principii essenziali del carbonio e del silicio, e che possono essere considerate come miscugli indefiniti di carburo e di siliciuro di ferro. In tutte il carburo di ferro sembra essere un carburo quadribasico formato di 97 di ferro e 3 di carbonio per cento. Questo carburo è associato nella ghisa grigia ad un siliciuro quadribasico in quantità variabile, e formato di 94 di ferro per 6 di silicio sopra 100. Questo stesso carburo quadribasico è associato nella ghisa bianca con un siliciuro octobasico od anche sedecimbasico; il primo contiene 3,2 di

silicio per cento od un trentesimo in circa, ed il secondo non ne contiene che 1,67 per cento od un sessantesimo in circa. In molti casi, il carbonio od il silicio essendo dati, quello di questi principii che si suppongono ignoti può essere determinato con sufficiente esattezza col mezzo di queste formole generali. Si vede in fine che le ghise grigie contengono poco manganese. Questo metallo incontransi abitualmente nelle ghise bianche, ma non vi sembra essenziale.

1686. Tali risultamenti che dimostrano quanto l'analisi delle ghise possa offrire di interesse al fabbricante; ma i difetti ed i vizii di fabbricazione che risultano dalla presenza del fosforo e dello zolfo, rendono queste analisi ancor più necessarie e più utili nella discussione dei processi o delle dosi nella lavorazione.

Per analizzare le ghise colla precisione indispensabile in ragione della debole proporzione degli elementi che trattasi di dosare, si è quasi sempre costretti di fare un'operazione particolare per ciascuno dei principii.

La ghisa essendo disciolta nell'acqua regia, si evapora il liquore a secco. Si mescola il residuo con tre o quattro volte il suo peso di carbonato, si soda e si riscalda a rosso in un crociuolo di platino. Si ridiscioglie nell'acido idroclorico e si evapora di nuovo a secco. Dopo di avere inumidito la massa con acido idroclorico, si diluisce con acqua, si filtra e si ottiene la silice che rappresenta il silicio.

La soluzione acquosa viene trattata col carbonato di soda in eccesso, ed il precipitato ben lavato, indi essiccato, deve essere calcinato con tre volte il suo peso di carbonato di potassa. Si discioglie nell'acqua e si filtra. Gli ossidi di ferro e di manganese rimangono sul filtro. Si procede alla loro separazione con processi che verranno esposti in seguito. Il liquore filtrato deve essere saturato d'acido nitrico. Vi si versa dell'acetato di piombo che ne precipita del fosfato di piombo (1678), dal quale si deduce il fosforo.

Finalmente per dosare il carbonio, il signor Gay-Lussac mescola la ghisa con otto o dieci volte il suo peso d'ossido rosso di mercurio. Si pone il miscuglio in un tubo di porcellana. Ad una delle estremità di questo, si adatta una storta contenente del clorato di potassa, all'altra un tubo ricurvo che va a penetrare sotto un vaso pieno di mercurio. Si riscalda il tubo di porcellana a rosso, e quando tutto il gas che il miscuglio può fornire si è sprigionato, si riscalda la storta ad oggetto di abbruciare le

parti di ghisa che avessero potuto sfuggire, ed affine di nettare l'apparato con dell'ossigeno puro. Tutto l'acido carbonico formato si trova dunque nel fiasco coll'eccesso d'ossigeno. Si separano i gas colla potassa. Dalla quantità d'acido carbonico, si deduce quella del carbonio.

Per assicurarsi se la ghisa contenga dello zolfo e per dosarlo, si mettono dieci o venti gramme di ghisa in una storta coll'acido idroclorico. I gas che se ne sviluppano sono diretti in una soluzione d'acetato acido di piombo. Si forma del zolfuro di piombo, che, essendo lavato, essiccato e inaffiato con acido nitrico, indi riscaldato a rosso si trasforma in zolfato di piombo. Dietro il suo peso si deduce la quantità proporzionale di zolfo.

1687. Oltre la differenza che esiste, in quanto alla porzione del carbonio, tra le diverse ghise, esse presentano grandi variazioni in quanto allo stato del carbonio stesso.

La ghisa bianca per es. contiene del carbonio combinato col ferro e diffuso in tutta la massa in modo uniforme. L'acciajo temperato trovasi nello stesso caso.

La ghisa bianca addolcita coll'arrostitura contiene un carburo di ferro ricco in carbonio, disseminato in una grande quantità di ferro acciaioso, o carburo di ferro assai meno ricco in carbonio. L'acciajo non temperato trovasi nello stesso caso.

La ghisa grigia consta essenzialmente di questo stesso ferro acciaioso misto di carbonio cristallino o grafite.

Il carbonio può dunque esistere sotto tre forme nelle ghise: allo stato libero, allo stato di carburo di ferro disseminato, allo stato di combinazione uniforme in tutta la massa.

Tali sono le idee nuove ed importanti emesse su questo soggetto dal signor Karsten. Esse spiegano le proprietà le più notabili della ghisa.

1688. Il metodo di analisi indicato più sopra fornisce esattamente la quantità in carbonio di una ghisa, ma non dà alcun lume sul suo stato di combinazione. Si è nell'azione degli acidi su queste sostanze che il signor Karsten ha ricavate le indicazioni che lo hanno diretto. Ma i prodotti ne sono sì variati che è difficile di considerare la materia come esaurita. In fatti, le ghise sciogliendosi negli acidi danno molto idrogeno, ma forniscono in oltre dell'idrogeno più o meno carbonato. Esse producono una sostanza oleosa puzzolente scoperta da Proust. Danno anche talvolta origine a composti solidi, di aspetto

grasso. Questi composti, al pari dell'olio, sono probabilmente un *idruro di carbonio* più o meno carbonato.

Oltre questi composti, si ottiene spesso del carbonio puro cristallino; ossia una *grafite*. Si separa in altre circostanze una materia che ha l'aspetto della grafite, ma che è attirabile dalla calamita, e che contiene del ferro e del carbonio combinato; si è il *carburo di ferro grafitoso*. Finalmente il carbonio passa spesso allo stato di una sostanza bruna molto analoga all'acido ulmico, solubile negli alcali che colora in bruno e assai combustibile. Si è il *carbone bruno*.

Di tutte queste sostanze, la grafite ed il carburo grafitoso preesistono soli nelle ghise. L'idrogeno carbonato e gli idruri solidi o liquidi sono dovuti all'unione del carbonio nascente coll'idrogeno dell'acqua. Il carbone bruno sembra constare di acido ulmico che è composto di carbonio e d'acqua. La sua formazione esige il concorso di quest'ultima, e sembra effettuarsi qui sotto l'influenza degli acidi in presenza del carbonio nascente. La formazione di questi diversi composti è dunque un indizio della separazione del carbonio in uno stato di divisione molecolare che suppone una combinazione intima tra il carbonio ed il ferro. Siccome questi corpi variano, bisogna concludere che il modo di unione del ferro e del carbonio non è sempre lo stesso, ed il loro studio attento permetterà forse un giorno di riconoscere quali sono i composti definiti il cui miscuglio costituisce le ghise.

Siccome le ghise, acciai o ferri contengono inoltre del carbonio in questi diversi stati, delle tracce di fosforo o di zolfo e spesso molta quantità di silicio, è facile di vedere che sotto l'influenza degli acidi si potrà ottenere dell'idrogeno zolfurato, dell'idrogeno fosfurato e della silice. Il silicio decompone l'acqua al momento in cui è messo in libertà, quantunque non possa decomporla quando ha subito l'azione del calore. Cogli acidi ossigenati, come l'acido nitrico e l'acqua regia, il fosforo si trasforma per intero in acido fosforico, ma lo zolfo non passa che in parte allo stato di acido zolforico; il silicio dà sempre della silice.

1689. Le variazioni nei composti che forma il carbonio, secondo la natura del composto ferroso o secondo quella dell'acido, meritano un esame più maturo che si deve eseguire sopra ogni varietà in particolare.

Il ferro, sciogliendosi nell'acido zolforico od idroclorico deboli, lascia per residuo il carburo grafitoso. Questo pare sempre composto di 60 di ferro e 40 di carbonio

per cento; ciò che corrisponde presso a poco ad un atomo di ferro per sei di carbonio. Questo carburo è magnetico, si trasforma in acido carbonico ed in ossido rosso di ferro quando si riscalda a rosso col contatto dell'aria. L'acido zolforico, od idroclorico gli toglie facilmente il ferro e fanno passare il suo carbonio allo stato d'una polvere bruna molto analoga all'acido ulmico. L'acido nitrico ne cambia celeremente anche la natura, si impossessa del ferro e lo fa passare allo stato di una polvere bruno rossa assai analoga all'acido azulmico.

L'acido idroclorico concentrato discioglie il ferro senza residuo, passando tutto il carbone allo stato di idrogeno carbonato. L'acido zolforico concentrato non lascia per residuo che alcune tracce di una polvere bruna analoga all'acido ulmico. L'acido nitrico o l'acqua regia lasciano, quando sono diluiti d'acqua, un composto carbonoso rosso bruno, talmente alterabile per l'azione degli acidi che, se si adoperano concentrati e caldi, tutto il carbone scompaie e non rimane alcun residuo.

L'acciajo non temperato si comporta come il ferro. L'acido idroclorico concentrato non lascia alcun residuo, passando tutto il carbonio allo stato d'idrogeno carbonato. L'acido zolforico od idroclorico deboli danno origine ad un residuo più abbondante di carburo grafitoso. L'acido zolforico concentrato isola pure molto carburo grafitoso in scaglie, ma lo trasforma prontamente in acido ulmico. L'acido nitrico concentrato si comporta nello stesso modo; ma con questo acido debole non si ottengono scaglie grafitose essendo tutto il carbone trasformato in acido azulmico.

L'acciajo temperato non fornisce mai del carburo grafitoso.

Si discioglie senza residuo nell'acido idroclorico concentrato e bollente; l'acido zolforico concentrato lascia un debole residuo carbonoso; l'acido nitrico concentrato converte il carbone in acido azulmico. L'acido nitrico debole ne separa da prima dei fiocchi neri che si convertono assai celeremente in acido azulmico. L'acido zolforico e l'acido idroclorico deboli danno sempre un residuo d'acido ulmico.

La ghisa bianca presenta de' fenomeni analoghi a quelli che si osservano coll'acciajo temperato, ma sono ancora più decisi. L'acido idroclorico la discioglie senza residuo quando è concentrato e bollente. L'acido zolforico lascia un poco di carbone nero. L'acido nitrico separa dei fiocchi neri che si cangiano ben tosto in acido azulmico. Gli acidi non ossigenanti diluiti con acqua disciolgono assai difficilmente questa specie di ghisa e danno dell'acido ulmico.

La *ghisa grigia* offre dei caratteri non meno precisi. L'acido idroclorico concentrato e bollente la discioglie vivamente e lascia sempre un residuo di grafite o carbone puro lamellosa. L'acido zolforico ne fornisce pure; ma si forma inoltre dell'acido ulmico. L'acido nitrico e l'acqua regia danno pure della grafite mista con acido azulmico. L'azione la più notabile è quella degli acidi zolforico ed idroclorico deboli e freddi. L'azione esige diversi mesi ed offre dei risultamenti assai complicati. In fatti, oltre all'idrogeno carbonato e la sostanza oleosa che si producono sempre nelle reazioni di cui ci occupiamo, si ottiene un residuo carbonoso assai abbondante. La potassa ne estrae dell'acido ulmico e si colora in bruno carico lasciando delle scaglie grafitose. Una parte di questa può venir separata colla calamita; si è il carburo di ferro grafitoso. Il resto è grafite o carbone lamellosa puro. La *ghisa* quindi non fornisce meno di cinque modificazioni del carbone in questa circostanza; ciò che dimostra quanto siano complicate e variate le combinazioni in cui il ferro è impegnato in questa specie di composto.

In totale, la *ghisa grigia dolce* si comporta come un miscuglio di grafite e di acciaio non temperato; la *ghisa grigia raffreddata rapidamente* si comporta come l'acciajo temperato misto con un poco di grafite. La *ghisa bianca addolcita* agisce come un acciaio non temperato assai denso ed assai duro, ma senza miscuglio di grafite.

Tali sono i fenomeni che hanno servito di base alle idee del signor Karsten. La teorica di queste combinazioni ne riceve un vivo lume, quantunque rimanga ancora a dilucidarsi l'azione col silicio in tutte queste reazioni.

Egli è evidente pel complesso di questi risultamenti, che oltre all'analisi assoluta di cui abbiamo indicato più sopra l'andamento, è necessario di sottoporre le *ghise*, gli acciai od i ferri a dei saggi che possano determinare il modo di combinazione del carbonio.

Si trattano adunque questi diversi composti cogli acidi diluiti. Se l'acido non è ossigenante, si sviluppa dell'idrogeno e dell'idrogeno carbonato accompagnato con una sostanza oleosa assai volatile trasportata in parte dal gas, il di cui residuo si depone sulle pareti del vaso. Si riconosce la presenza di quest'olio all'odore del gas. Per raccoglierlo, si fa passare il gas nell'alcool assoluto, che ritiene questa sostanza, la quale si precipita in seguito coll'aggiunta dell'acqua. La sostanza oleosa intorbida il liquore e si raccoglie alla sua superficie. Rimane nell'apparato un residuo carbonoso. Ora è nero; ora è grigio

come la grafite; ora è di un color bruno rossastro; ed ora in fine presenta due di queste combinazioni o tutte tre alla volta. La potassa o la soda caustica ne separano il carbone bruno rossastro che esse disciolgono e che si comporta con queste basi come l'acido ulmico. Il resto essendo lavato ed essiccato, viene sottoposto all'azione dell'ago calamitato che toglie tutto il carburo di ferro grafitoso composto di 60 di ferro e di 40 di carbonio. Si ha per residuo la grafite che può contenere un poco di silice quantunque la potassa ne abbia disciolta la maggior parte. Per correggere tutti questi risultamenti bisogna dunque determinare la quantità di silice con una operazione distinta.

Il cloruro d'argento agisce sulle ghise. Se ne è fatto uso per analizzarle; si produce uno sviluppo d'idrogeno dovuto probabilmente alla presenza del silicio nella ghisa. L'azione ha luogo a freddo e per via umida; si prende un pezzo di cloruro fuso su cui si pone il pezzo di ghisa e si inumidisce la massa con acqua. Il miscuglio viene abbandonato a se stesso; l'argento si riduce allo stato metallico conservando la forma del cloruro, ed il ferro è disciolto completamente. Si richiedono da 8 a 10 parti di cloruro per ben disciogliere una parte di ferro. Con questo mezzo si ottiene tutto il carbonio della ghisa; ma il residuo non è carbonio puro; può contenere della grafite, del carbonio grafitoso e del carbonio rosso, non che della silice. Il cloruro d'argento agisce dunque come gli acidi ed il residuo che esso fornisce deve essere analizzato cogli stessi mezzi.

1690. *Ghisa grigia*. Questa ghisa varia, pel colore della sua frattura dal nero al grigio chiaro. Il suo colore è tanto meno carico quanto più compatta è la sua grana. La sua tessitura presenta ora un tessuto granulare, ora una frattura unita. La ghisa grigia non offre giammai de' cristalli distinti, od almeno quelli che vi si incontrano sono prodotti da combinazioni interposte.

Questa ghisa è troppo porosa perchè si possa darvi un bel pulimento. La sua densità varia da 6,79 a 7,05. Questa densità è un indizio della sua porosità, poichè essa è più debole di quella della ghisa bianca, quantunque la proporzione di ferro sia la stessa nelle due ghise.

La ghisa grigia può essere limata, tagliata colla forbice e forata con facilità. Riceve l'impressione del martello. In barre di 20 a 40 millimetri di grossezza, si rompe sotto una carica di 9 a 13 kilog. per millimetro quadrato. In generale la tenacità della ghisa grigia al di sotto di un certo limite, diminuisce rapidamente col diametro dei pezzi.

Il raffreddamento rapido che soffrono i piccoli oggetti di ghisa grigia al momento della colata, la fanno passare allo stato di ghisa bianca e la rendono così assai più fragile e assai meno tenace.

Si osserva il contrario per ciò che concerne la resistenza alla rottura. La ghisa grigia ordinaria non può sopportare per millimetro quadrato che un peso di 60 a 100 kilog. mentre questo peso ascende da 100 a 150 kilog. quando essa è stata colata sottile ed è divenuta bianca col raffreddamento. Quando l'oggetto sottoposto all'esperienza è di ghisa grigia, si appiattisce subitamente quando la carica è giunta al punto necessario. Quando è di ghisa bianca, si riduce in polvere con viva detonazione ed sviluppo di luce.

La ghisa grigia è più fusibile del ferro, ma meno della ghisa bianca. Si dilata passando dallo stato liquido allo stato solido. La dilatazione lineare della ghisa misurata dallo stato liquido alla temperatura ordinaria è di 1/96.

Fusa e garantita dal contatto dell'aria e raffreddata lentamente, la ghisa grigia conserva tutte le sue proprietà; ma se la si raffredda rapidamente, si converte in ghisa bianca. Questo è ciò che accade sempre quando si versa la ghisa in fusione nell'acqua fredda. Si ottiene lo stesso risultato quando si cola la ghisa grigia in lastre sottili, ed in generale quando si colano degli oggetti di piccola dimensione. Un raffreddamento troppo rapido, qualunque ne sia la causa, produce sempre questo effetto. La ghisa grigia colata in grandi masse, non soffre alterazione; ma se si cola in masse medie, offre della ghisa grigia al centro e della ghisa bianca alla superficie degli oggetti. Questi risultamenti si spiegano per la rapidità del raffreddamento della superficie e per la lentezza del raffreddamento del nocciolo. Si concepisce pure assai bene che nelle grandi masse, la ghisa non cangia di natura, poichè allora il raffreddamento anche alla superficie, non ha luogo che con lentezza. Si può mettere a profitto questa circostanza per colare degli oggetti la cui superficie sia di ghisa grigia, mentre il nocciolo sia di ghisa bianca. In fatti, la ghisa essendo raffreddata lentamente, la si immerge nell'acqua mentre il nocciolo è ancor fluido, e questo per la sua rapida solidificazione si converte in ghisa bianca.

Si addolcisce spesso la ghisa grigia divenuta bianca; a questo scopo basta di ricuocerla, poichè con ciò viene ricondotta allo stato di ghisa grigia. Si eseguisce questa ricottura nella polvere di coke.

La ghisa grigia riscaldata col contatto dell'aria, si altera

assai meno rapidamente della ghisa bianca. Quantunque meno fusibile di essa, la sua liquidità è però più perfetta. Queste proprietà fanno preferire la ghisa grigia per tutti gli oggetti che esigono una seconda fusione, poichè penetra meglio in tutte le parti della forma e produce meno scarti. La ghisa grigia ha bisogno di essere fusa rapidamente, poichè se è mantenuta a rosso per molto tempo, col contatto dell'aria, cangia di natura, diviene polverulenta e senza consistenza. Essa è allora convertita in gran parte in ferro duttile che non si può più fondere.

La ghisa grigia si irruginisce più facilmente e più profondamente della ghisa bianca. Tre cause agiscono simultaneamente per produrre questo risultamento; essa è più porosa; il ferro che contiene è realmente unito ad una minor quantità di carbone; finalmente la grafite ed il ferro essendo separati nella ghisa grigia, ne risulta un'azione galvanica che la ghisa bianca non può mai presentare.

1691. *Ghisa bianca*. Possiede un colore argentino con bello splendore metallico. La sua consistenza varia e presenta ora una frattura a raggi, ora una frattura scagliosa, od anche compatta e quasi concoide. La ghisa bianca offre spesso dei cristalli molto voluminosi. Sono piramidi quadrangolari che la frattura mette a nudo e che si possono isolare facilmente col versar fuori la parte liquida della ghisa, quando le masse sono a metà solidificate. La densità della ghisa bianca varia da 7.44 a 7.84.

La ghisa bianca segna il vetro, resiste alla lima ed al trapano, si rompe sotto il martello o sotto la forbice senza ricevere alcuna impressione. Questa ghisa è assai meno tenace della ghisa grigia, ma resiste meglio alla rottura. È più fusibile della ghisa grigia e si dilata come essa solidificandosi, ma la sua dilatazione è meno forte.

La ghisa bianca acquista i principali caratteri della ghisa grigia quando la si riveste di una sostanza porosa e la si riscalda a lungo a calor rosso al di sotto del suo punto di fusione.

La polvere di carbone, la grafite, l'argilla, la creta, le ceneri d'ossa e l'ossido rosso di ferro producono egualmente questo effetto, ma le due ultime sostanze sono preferibili. L'arte di addolcire la ghisa, di cui Réaumur si è tanto occupato, riposa sopra questa proprietà che egli ha osservato per primo. Questa operazione sembra avere specialmente per oggetto di permettere al carbonio di passare ad un altro stato di aggregazione e di separarsi dal ferro cui è unito per prendere, almeno in parte, lo stato isolato sotto cui lo si osserva nella ghisa grigia. Se, come

viene assicurato la ghisa si addolisce senza cangiar di peso, questa è almeno la sola spiegazione possibile.

Riscaldata col contatto dell'aria, la ghisa bianca liquida non tarda ad inspessirsi ed a solidificarsi completamente. Trovasi essa convertita in acciaio per la perdita di una parte del suo carbonio. Questa è una modificazione che avviene molto facilmente.

Riscaldata ad un grado molto elevato e molto al di là del suo punto di fusione, la ghisa bianca, secondo Karsten, si converte in seguito in ghisa grigia; se la si abbandona ad un raffreddamento eccessivamente lento.

La presenza dello zolfo nel ferro determina quasi sempre la formazione della ghisa bianca. Riscaldando della ghisa grigia con un poco di zolfo, si trasforma in ghisa bianca, che non può ridivenire grigia con un raffreddamento lento. La presenza dello zolfo sembra dunque agire sulla produzione della grafite.

Il fosforo agisce come lo zolfo, ma impedisce meno bene la produzione della grafite. Si ritrova del fosforo in tutte le ghise. Esso aumenta ad un tempo la loro fusibilità e la loro liquidità. Le ghise fosforate sono le più opportune per colare degli oggetti delicati.

Acciaj.

1692. Sotto questa denominazione generale si confondono diverse sostanze che contengono sempre circa 99 per cento di ferro, e per conseguenza un centesimo al più di carbonio, di silicio o di metalli allegati accidentalmente o ad arte. L'acciajo non ha dunque nulla di ben fisso per ciò che concerne la sua composizione ed anche i suoi caratteri esterni. Si aggruppano gli acciai in quattro varietà principali: *L'acciajo naturale*, *l'acciajo da cementazione*, *l'acciajo fuso* e *l'acciajo damascato*.

Ciò che distingue l'acciajo in tutti i essi, si è la proprietà notevole che possiede di indurirsi coll'operazione della tempera, e di rammollirsi quando si ricuoe, vale a dire, quando si riscalda ad un grado più o meno elevato per lasciarlo in seguito raffreddare lentamente.

L'acciajo è più duro del ferro, anche quando è stato raffreddato lentamente; ma quando si riscalda a rosso, e si immerge bruscamente nell'acqua fredda, acquista una grande durezza e diviene capace di segnare il vetro o di resistere alle migliori lime. La tempera, nome che si dà a questa operazione, rende l'acciajo più duro, più fragile e meno denso. Le arti ricavano tanto partito da questa

proprietà caratteristica, che è necessario di esaminarne con attenzione tutte le circostanze.

1693. Gli effetti della tempera sono in relazione colla teorica del signor Karsten. Come si è già veduto, questo dotto metallurgico suppone che la ghisa temperata, vale a dire raffreddata rapidamente, conserva la natura che possedeva allo stato liquido, mentre nella ghisa raffreddata lentamente si stabilisce un nuovo modo di combinazioni degli elementi. È molto probabile che l'acciajo trovisi in questo caso, in modo che l'acciajo temperato dovrebbe essere più omogeneo dell'acciajo raffreddato lentamente. Questa teorica però non va priva di obiezioni. Se si può ammetterne l'applicazione a tutti i casi in cui l'acciajo è stato riscaldato a rosso prima della tempera, è difficile almeno di credere che le ricotte che si eseguiscano a basse temperature possano spiegarsi nella stessa maniera.

Il fenomeno della tempera non ha occupato abbastanza l'attenzione de' fisici. La sua analisi condurrebbe, non si può dubitarne, ad importanti scoperte per la teorica dei movimenti molecolari dei corpi. In generale si vede che la tempera fa nascere nelle materie che vi sono sottoposte uno stato particolare di aggregazione più o meno stabile. La tempera rammollisce momentaneamente lo zolfo; essa rammollisce il bronzo in un modo durevole. Rende al contrario duri e fragili tutti i corpi vetrosi; produce lo stesso effetto sull'acciajo. Io non conosco spiegazioni certe dei fatti osservati sullo zolfo e sul bronzo. Per ciò che concerne il vetro e l'acciajo, si è proposto da lungo tempo una spiegazione tutta meccanica.

L'acciajo rosso di fuoco immerso rapidamente nell'acqua fredda, soffre alla superficie un raffreddamento subitaneo. Questa si solidifica dunque molto tempo prima che le porzioni interne abbiano potuto egualmente raffreddarsi, e si modellano in certa maniera sopra di esse. Gli strati interni si raffreddano all'ingiro, non possono più contrarsi liberamente a causa della loro aderenza alla crosta di già solidificata. Conservano adunque uno stato di dilatazione straordinaria, quando il raffreddamento della barra è completo. Si è a questo modo particolare di aggregazione che risulta d'un involuppo stirato in ogni senso da fibre molecolari, sottoposte esse stesse ad una tensione grandissima, che si attribuiscono altre volte tutti gli effetti della tempera. Ma come conciliare queste idee coi fenomeni particolari della tempera del bronzo e di quella dello zolfo?

Regna, come si vede, una grande oscurità sulle cause che possono spiegare gli effetti notabili della tempera. Si

potrebbe però ammettere che le due spiegazioni sian vere, e che l'accisjo temperato a rosso debba le sue proprietà alla teosiooe molecolare che risulta da un raffreddamento ineguale, ed allo stato di combinaziooe particolare che proviene da uo raffreddamento subitoeo. Si è per tal modo che si potrebbe spiegare ad un tempo gli effetti della tempera e quelli della ricotta. La tempera avrebbe per oggetto essenziale di dare all' acciaio la costituzione omogenea oecessaria per la sua durezza. La ricotta sarebbe destinata dal caso suo a distruggere l'effetto fisico della tempera che rende l'acciajo troppo fragile; la ricotta restituirebbe dunque all' acciaio la sua tenacità, senza togliervi la durezza che lo rende ricercato.

1694. Quando ci occuperemo dell'acciajo sotto il rapporto pratico, faremo conoscere i gradi di tempera ed i gradi di ricotta i più convenienti per le diverse varietà di acciaio, o pei diversi strumenti che se ne fabbricano. Per ora basti di stabilire che in generale per temperare l'accisjo, si riscalda a rosso e si tempera nell'acqua fredda. Per ricuocerlo si riscalda di nuovo, ma soltanto sino al momento in cui la sua superficie si colorisce. L'acciajo riscaldato prende successivamente i colori seguenti che servono di indizio; paglia, giallo carico, rosso, violetto, azzurro, grigio, bianco. Si oltrepassa di raro l'azzurro nell'operazione della ricotta.

Quanto più la temperatura dell'acciajo è elevata al momento della tempera, tanto più dura è la teospera. La facoltà conduttrice del liquido, la sua capacità pel calore, e specialmente la sua temperatura, sono altrettante cause che influiscono sulla durezza della tempera, rendendo il raffreddamento più o meno pronto.

Il mercurio dà la tempera più dura; viene in seguito l'acqua acidulata e l'acqua salata, ed in ultimo i corpi grassi. Nelle arti, non si adopera quasi mai il mercurio, ma si fa uso spesso degli altri veicoli.

La ricotta può, dal suo canto, modificarsi colla stessa facilità. Ora si lascia raffreddare lentamente l'oggetto ricotto; ora si immerge nell'acqua fredda a capo di un tempo più o meno lungo, ma prima che sia interamente raffreddato. Si soleva io questi ultimi tempi, considerare la ricotta come un semplice correttivo destinato a distruggere una parte degli effetti di una tempera troppo dura. Si supponeva che la difficoltà che gli operai incontrano nel dare al primo colpo il grado preciso di temperatura conveniente, gli avesse portati ad oltrepassarlo un poco per diminuirlo in seguito colla ricotta. Ho difficoltà a cre-

dere che la cosa sia così. Mi sembra più probabile che la tempera non produca, in generale, il suo effetto utile, che in quanto si è riscaldato l'acciajo al punto di ram-mollirlo. La necessità della ricotta, attestata da una lunga pratica, dimostra che questa operazione deve avere per iscopo di correggere qualche difetto inerente alla tempera.

La teorica sviluppata superiormente, potrebbe spiegare queati risultamenti; essa rende conto con eguale facilità delle altre proprietà dell'acciajo.

1695. L'acciajo possiede in generale un colore bianco grigiastro; la sua frattura è compatta, unita, dotata dello splendore metallico; ma ad un grado minore di quello del ferro; la sua tessitura è granulare, a grana fina, eguale e serrata. L'acciajo prende un ottimo pulimento, ciò che è dovuto ad un tempo alla sua compattezza, alla finezza della sua grana ed alla proprietà che possiede di non divenir mai nervoso.

La tempera modifica un poco questi caratteri. La superficie dell'acciajo diviene un poco bollosa, e la sua grana più porosa. Ma queste modificazioni non si riconoscono bene che colla lente.

La densità dell'acciajo è varia. Ecco alcuni risultamenti che possono darne un'idea.

Acciajo non temperato . . .	7,738	Hawksbée.
Acciajo temperato . . .	7,704	Id.
Acciajo fuso, malleato . . .	7,919	Lewis.
Id. temperato rosso bianco . .	7,831	Id.
Wootz di Bengala . . .	7,730	Stodart et Faraday.
Id. rifuso e martellato . . .	7,787	Id.

Questi risultamenti provano che la martellazione aumenta la densità dell'acciajo come si poteva prevedere. Fanno vedere inoltre che la tempera la diminuisce. Fortin se ne è assicurato con prove decisive. Egli ha veduto che essa variava colle dimensioni dei pezzi, e che la dilatazione risultante dalla tempera era maggiore nei pezzi di acciaio di gran volume che nei piccoli. L'accordo di questi risultamenti colla teorica antica della tempera, e la difficoltà che si prova a rendersene conto, se si adottano esclusivamente le idee del signor Karsten, sono altrettante ragioni che mi impegnano a combinare le due teoriche. Ecco i risultamenti di Fortin:

	Larghezza.	Lunghezza.	Grossezza.	Dilataz. lineare.
Lastra	30 linee	30 id.	4 id.	0,0004
Barra	5	30 id.	2,4	0,0002

Le esperienze di Brisson sono ancora più precise. Egli ha operato prendendo la densità. Ecco i risultamenti:

Acciajo inglese non battuto, non temperato.	7,833
Id. fortemente battuto	7,872
Id. fortemente battuto, temperato assai duro.	7,818
Id. non battuto, temperato assai duro. . .	7,816

Dal che si vede che l'effetto della battitura scompare quando si scalda l'acciajo al grado necessario per temperarlo; poichè non vi è più differenza dopo la tempera tra l'acciajo battuto e quello che non lo era.

1696. Esaminiamo ora le principali specie di acciaio. Esse possono classificarsi in due gruppi.

Il primo comprende l'acciajo naturale, l'acciajo di cementazione e l'acciajo fuso ordinario che anno varietà più o meno omogenee dello stesso tipo. Toccato con una goccia d'acido nitrico debole, si sviluppa alla loro superficie una macchia nera dovuta al carburo di ferro posto a nudo. Il ferro dolce non produce cosa alcuna di simile.

Il secondo contiene gli acciaj damascati. Questi, sottoposti all'azione dell'acido nitrico debole, lasciano vedere dei disegni più o meno belli, dovuti ad uno stato cristallino o fibroso della massa interna. L'acido, corrodendo la superficie, scopre le figure prodotte da queste fibre cristalline.

1697. *Acciajo naturale.* È quello che si ottiene sia col trattamento diretto dei minerali di ferro, sia col trattamento della ghisa.

Nei forni alla catalana, la riduzione de' minerali di ferro carbonato fornisce a piacere del ferro o dell'acciajo. Questa varietà di acciaio porta in Francia il nome di ferro cedente.

Quando si adopera la ghisa, la si decarburava col riscaldarla all'aria; il prodotto che se ne ricava porta il nome di acciaio greggio. Se ne formano dei fasci che si lavorano alla fucina per distenderli; il prodotto prende allora il nome di acciaio a due marchi. Reiterando l'operazione, si ottiene l'acciajo a tre marchi. L'acciajo greggio è sempre ineguale; gli acciai a due o tre marchi sono sempre più omogenei.

È probabile che l'acciajo naturale sia stato scoperto quasi nello stesso tempo del ferro; poichè è molto difficile di produrre del ferro coi processi che si dovettero adoperare dai primi metallurgici, che sono giunti ad estrarre questo metallo, senza produrre nello stesso tempo dell'acciajo. Almeno egli è certo che la cognizione dell'ac-

ciao naturale è assai anteriore a quella delle altre varietà d'acciaio. Aristotile ne descrive la fabbricazione.

Ecco alcune analisi d'acciaio naturale, estratte da un rapporto fatto alla società d'incoraggiamento, dal signor Hericart de Thury. Il carbonio vi è dosato troppo basso:

	di Ungheria.	di Riva.
Carbonio . . .	0,25	0,25
Silicio . . .	0,78	0,58
Ferro . . .	98,97	99,17
	100,00	100,00

L'acciaio greggio è adoperato nella fabbricazione degli stromenti aratorii. L'acciaio a tre marchi forma una sostanza assai stimata per la fabbricazione delle molle e delle armi bianche.

1698. *Acciaio di cementazione.* Si dà questo nome ad un acciaio che si prepara col riscaldare a rosso del ferro in contatto colla polvere di carbone. La conversione in acciaio ha luogo dalla circonferenza al centro; per cui questo acciaio offre una grande ineguaglianza, quando non sia stato battuto a caldo con diligenza. Ha alla sua superficie delle bolle che lo caratterizzano e che gli fanno dare nel commercio il nome di *acciaio rigonfiato*.

Questo acciaio si lavora e si silda assai bene col ferro e collo stesso acciaio. Diviene assai duro colla tempera, e prede un bel pulimento bianco. È qualche volta paglioso; si è per evitare questo difetto che si ricorre ad una nuova cementazione.

Quando l'acciaio di cementazione è stato battuto a caldo con diligenza, lo si cimenta dunque una seconda volta. Diviene più omogeneo, prede un più bel pulimento e conserva la facoltà di saldarsi sopra sè stesso. Questa varietà è nota sotto il nome di *acciaio di cementazione* o d'acciaio à l'éperon, di cui portava altre volte l'impronto.

L'acciaio di cementazione fabbricavasi in Inghilterra con processi segreti, quando le ricerche di Réaumur fecero conoscere i principii e le regole di quest'arte. L'acciaio di cementazione trae senza dubbio la sua origine dall'operazione nota sotto il nome di tempera in pacchetti. Questa consiste nel sottoporre del ferro ad un calor rosso, dopo di averlo guarito di un involuppo carbonoso, ed a temperarlo indi nell'acqua. La superficie trovasi acciata con questa operazione. Si preferisce il carbone animale, quello per es. che si ottiene cogli stracci di lana per questa ce-

mentazione rapida che è spesso in uso dove si lavorano delle macchine, quando si vuole indurire la superficie di certi pezzi.

Per analogia si designa anche col nome di tempera in pacchetti, un'operazione spesso usata sull'acciajo ateso. Allora essa ha per oggetto di garantire dall'ossidazione le parti delicate, od anche di impedire alla superficie degli oggetti di disacciajarsi. Si usa spesso per le lime. Siccome l'acciajo si ossiderebbe e il taglio verrebbe distrutto se le lime rimanessero esposte all'azione dell'aria mentre si riscaldano, si previene questo accidente chiudendole in un cilindro ripieno di carbone. Quando la loro temperatura è bastantemente elevata, si ritirano ad una ad una per temperarle.

Si può accontentarsi di investire le lime con della fuliggine stemperata nell'acqua salata o con feccia di vino. Si riscaldano a rosso; si riparano quando sian alterate, e si temperano nell'acqua.

L'acciajo di cementazione è riservato alla fabbricazione delle lime, a quello degli attrezzi e degli oggetti di chincaglieria. Saldato al ferro, serve ad armare i martelli, le forbici, le incuggini. Misto con altri acciaj od anche col ferro, produce della materia atta alla fabbricazione di tutti gli strumenti taglienti.

Ecco l'analisi dell'acciajo di cementazione della fucina di Remmelsdorf, dipartimento della Mosella. Queste analisi sono state fatte dal signor Vauquelin.

Carbonio . . .	0,79	0,68	0,79	0,63
Silicio . . .	0,15	0,12	0,15	0,11
Fosforo . . .	0,34	0,82	0,79	1,52
Ferro. . .	98,72	98,38	98,27	97,74
	100,00	100,00	100,00	100,00

L'acciajo naturale deve avere ad un di presso la stessa composizione. Bisognerebbe per avere un'idea giusta dei suoi composti, analizzare gli acciaj greggi e gli stessi acciaj battuti a caldo più volte; poichè egli è certo che il riscaldamento che si fa subire all'acciajo vi tolgono del carbonio e del silicio e tendono a ricondurlo allo stato di ferro. Non si può dunque valutare la natura di un acciaio greggio dietro quella dello stesso acciaio lavorato.

1699. *Acciajo fuso.* È il più omogeneo di tutti. Si ottiene, in fatti, sottoponendo l'acciajo di cementazione ad una fusione perfetta. La tempera nell'acqua vi dà una

grande durezza, congiunta con una grande tenacità, ciò che lo rende atto a formare dei bulini e delle forbici capaci di tagliare il ferro, l'acciajo e la ghisa. Prende un bellissimo pulimento, ciò che lo rende preferibile a tutti gli altri per la bella coltelleria fina. L'uso dell'acciajo fuso nel commercio non risale al di là di 1750.

Si fabbrica qualche volta un acciaio di seconda fusione. Si prepara fondendo una seconda volta del buon acciaio fuso. Ne risulta un prodotto più omogeneo, capace di acquistare un pulimento molto splendente.

Da qualche anno, si è giunti a preparare degli acciaj fusi che hanno la proprietà di saldarsi sopra se stessi e col ferro.

L'acciajo fuso presenta qualche volta una proprietà notevole e preziosa. Si tempera assai duro colla sola azione dell'aria. Basta di riscaldarlo a rosso e di lasciarlo raffreddare in contatto dell'aria. Questo effetto si ottiene anche col batterlo a freddo molto violentemente in modo da riscaldarlo, e lasciandolo in seguito raffreddare. I signori Poncelet sono giunti nel 1819 a fabbricare in grande ed a piacere questa notevole varietà d'acciajo.

Sembra che sottoponendo l'acciajo alla fusione, gli si faccia perdere molto silicio, ed un poco di carbonio; questo è almeno ciò che risulta dal confronto delle analisi già riferite con quelle che seguono. È necessario anche di osservare che i chimici che si sono occupati dell'analisi degli acciaj ammettono spesso più di carbonio di quella ritrovata da Vauquelin. Per verità, i processi adoperati sino al tempo del signor Gay-Lussac meritano poca confidenza.

Ecco l'analisi di alcuni acciaj fusi fatta dal signor Gay-Lussac.

	Inglese 1. qualità.	Isère	Francese 1. qualità.	Francese 2. qualità.
Carbonio . . .	0,62	0,65	0,65	0,94
Silicio . . .	0,03	0,00	0,04	0,08
Fosforo . . .	0,03	0,08	0,07	0,11
Ferro . . .	99,32	99,27	99,24	98,87
	100,00	100,00	100,00	100,00

1700. *Acciajo damascato.* Si designa sotto questo nome una varietà d'acciajo che lascia apparire una specie di mazzato quando si intacca la sua superficie con un acido debole. Le lame di sciabola orientali sono spesso fatte con un acciaio damascato fabbricato con processi che non ci sono noti. Ecco ciò che ne dice Tavernier.

« L'acciajo suscettivo di essere damascato, viene dal regno di Golconda; si trova nel commercio in pani della grossezza di una pagnottella di un soldo; si tagliano in due per vedere se sono di buona qualità; e con ognuna delle due metà si fabbrica una lama di sciabola.

Risulta da questa descrizione che l'acciajo in questione è in pani fusi. Si vedrà in fatti che l'acciajo damascato è sempre un acciaio fuso.

Il signor Bréant ha ottenuto un bell'acciajo damascato, fondendo 100 parti di ferro dolce e 2 parti di nero fumo.

100 parti di limatura di ghisa grigia e 100 parti della stessa limatura arrostita hanno prodotto pure un bell'acciajo damascato. Le ghise le più nere riescono meglio.

Il signor Bréant ha verificato con precisione che l'acciajo non acquista la damascatura che in quanto sia stato raffreddato lentamente dopo la fusione. Se si cola in lingotti, non si damasca. La damascatura risulta dunque da una cristallizzazione regolare, che l'acido mette a scoperto e che resiste al calore necessario per lavorare l'acciajo.

In generale, l'acciajo damascato è difficile a lavorarsi; questa è una conseguenza della sua tessitura cristallina. Riscaldato a bianco, si sbriciola sotto il martello; a rosso cerasa, si rompe. Vi è dunque una temperatura favorevole da colpirla: ecco il perchè questo acciaio non può essere trattato che da operai molto abili. La maniera di distendere l'acciajo esercita del resto una grande influenza sulla configurazione dei disegni.

Il signor Bréant considera l'acciajo damascato come un miscuglio d'acciajo ordinario e di un carburo di ferro regolarmente cristallizzato. È assai probabile in fatti che col raffreddamento lento, la massa si sia divisa in ghisa bianca cristallizzata ed in acciaio ordinario. Non si vede che la cosa possa essere diversa.

Si suppone però che l'acciajo damascato così preparato non contenga che del ferro e del carbonio o del silicio. Ma sarebbe possibile che contenesse anche dell'alluminio dovuto alla riduzione dell'argilla dei crocinoli. Tale è la natura di un acciaio damascato dell'India, noto sotto il nome di *Wootz*. Questo acciaio si fabbrica a Bombsay. L'alluminio vi è stato riconosciuto dal signor Faraday. Ecco la sua analisi fatta da Gay-Lussac:

	Wootz greggio.	Id. lavorato.
Carbonio	1,407	0,957
Silicio	0,120	0,000
Alluminio	0,948	0,000
Ferro	97,525	99,043
	100,000	100,000

Queste analisi mentre confermavano il risultamento ottenuto dal signor Faraday, s'accordano col punto di vista adottato dal signor Bréant. In fatti, se vi esiste dell'alluminio nell'acciajo greggio, siccome non se ne ritrova più in quello lavorato, così sembra chiaro che la damascatura non dipenda dalla sua presenza. L'alluminio ed il silicio si sono ossidati alla fucina.

Il signor Faraday, per imitare il wootz, riscalda da prima del ferro e del carbone, ciò che fornisce un carburato di ferro molto carburato. Mescola quest'ultimo coll'allumina, riscalda fortemente il miscuglio e produce così una lega di ferro e d'alluminio. Combina in seguito questa lega con quantità convenienti di acciaio ordinario. Ma questo trattamento non sembra necessario. Ciò che devesi vedere nel wootz si è un acciaio fuso assai puro e raffreddato lentamente. Checchè ne sia, ecco le analisi dei prodotti impiegati dal signor Faraday.

	Ferro carburato.	Ferro alluminato.
Ferro. . .	94,36	96,6
Carbonio . .	5,64	indeterminato.
Alluminio . .	0,00	3,4
	100,00	100,0

Si mescola il ferro alluminato con otto volte il suo peso almeno, e venti volte al più di buon acciaio. Ne risulta un acciaio simile al wootz.

Il signor Stodart e Faraday hanno fatto diverse esperienze sulle altre leghe dell'acciajo. Ne risulta che si può migliorare la qualità dell'acciajo, allegandolo con diversi metalli.

L'acciajo allegato con $1/500$ d'argento dà una lega più dura del migliore acciaio fuso. Quando si aumenta la proporzione dell'argento, questo metallo non si combina, e si dispone in fibre che gli acidi mettono a scoperto.

L'acciajo allegato con $1/100$ di nickel dà un prodotto assai duro che prende un bel pulimento, e capace di damascarsi coll'azione degli acidi; si è questo acciaio che il signor Fischer di Schaffusa mette in commercio sotto il nome di acciaio meteorico.

L'acciajo allegato con $1/100$ o $3/100$ di cromo dà un prodotto assai duro, tanto malleabile quanto il ferro; si damasca perfettamente. Questa lega, scoperta dal signor Berthier, poco tempo fa si fabbricava in grande nei contorni di Liegi.

L'acciajo allegato con 1/100. 3/100 di platino fornisce risultamenti analoghi. Il signor Bréant ha fabbricato delle belle lame damascate con questa lega.

Si può variar molto queste leghe, e ve ne sono di quelle che prendono un così bel pulimento che i signori Stodart e Faraday le raccomandano per la fabbricazione degli specchi metallici. Ecco la densità di alcune di queste leghe.

Wootz non battuto, di Bombay	7,665
Id. <i>tilted</i> , di Bombay.	7,670
Id. in pani di Bengala	7,730
Id. fuso e malleato di Bengala	7,787
Ferro meteorico malleato	7,965
Ferro e 3 per 100 di niccolo.	7,804
Ferro e 10 per 100 di niccolo	7,849
Acciajo e 10 per 100 di platino (<i>specchi</i>).	8,100
Acciajo e 10 per 100 di niccolo (<i>specchi</i>).	7,684
Acciajo ed 1 per 100 d'oro, malleato.	7,870
Acciajo e 2 per 100 d'argento, malleato.	7,808
Acciajo ed 1,5 per 100 di platino, malleato.	7,732
Acciajo e 1,5 per 100 di rodio, malleato.	7,795
Acciajo e 3 per 100 di niccolo, malleato.	7,450
Platino 50 e acciaio 50, non malleato.	9,862
Platino 90 e acciaio 10, non malleato.	15,880

Sali di ferro.

1701. I due ossidi di ferro semplici fanno le funzioni di basi e formano dei sali assai diversi per le loro proprietà. Tanto gli uni quanto gli altri però hanno un gusto dolciastro ed astringente. Il cianuro giallo di potassio e di ferro producono nelle loro soluzioni un precipitato di colore azzurro, oppure un precipitato bianco che passa all'azzurro col contatto dell'aria. Il gas idrogeno solforato non ne precipita un solfuro metallico; ma l'idrozolfato di potassa forma tosto un precipitato nero di zolfuro di ferro.

Pare che i due ossidi di ferro costituiscano facilmente dei soli doppi che si incontrano spesso tra i composti naturali. Il protossido di ferro è una base energica, ma il perossido è una base debole.

1702. *Sali di protossido di ferro.* I sali di protossido di ferro hanno sempre una reazione acida. Possiedono un color verde azzurrognolo, che passa al verde smeraldo chiaro quando sono acidj. Hanno un sapore particolare da prima dolciastro indi astringente; la maggior parte sono solubili nell'acqua; quelli che non sono solubili nell'acqua

ai disciolgono facilmente nell'acido idroclorico. La loro soluzione acquosa assorbe il deossido d'azoto e diviene bruno carica o nera. La tintura di noce di galla non l'altera, quando si garantisca il miscuglio dal contatto dell'aria.

Il cianuro giallo di potassio e di ferro vi forma un precipitato bianco verdastro che diviene azzurro col contatto dell'aria. Il cianuro rosso di potassio e di ferro vi produce tosto un precipitato di un azzurro intenso e puro. La loro soluzione si intorbida all'aria e depono un ocra gialla che è un sotto sale di perossido di ferro. Il liquore residuo prende un color verde prato dovuto alla formazione di un sale doppio di protossido e di perossido di ferro, che resiste assai meglio all'azione dell'aria del sale semplice di protossido.

A queste proprietà, che sono caratteristiche, bisogna aggiungere le seguenti. La potassa e la soda producono nei sali di protossido di ferro un precipitato d'idrato di protossido di un bianco sporco, che diviene tosto azzurro, indi giallo col contatto dell'aria. Questa reazione è dovuta alla formazione dell'ossido composto di ferro che è azzurro nero, allo stato d'idrato e che diviene giallo passando allo stato di perossido di ferro. L'ammoniaca produce lo stesso effetto, ma non fa subire a questi sali che una decomposizione parziale. Resta in soluzione del protossido di ferro sotto forma di sale doppio oppure in combinazione coll'ammoniaca. I carbonati alcalini vi formano un precipitato bianco di carbonato di protossido. Questo produce sotto l'influenza dell'aria, gli stessi fenomeni che l'idrato di protossido e diviene egualmente azzurro, indi giallo assorbendo l'ossigeno e perdendo il suo acido carbonico. Il fosfato di soda vi produce un precipitato bianco.

Il cloro, il bromo fanno passare i sali di protossido di ferro allo stato di sali di perossido. L'acido nitrico ed in generale gli acidi che perdono facilmente il loro ossigeno producono lo stesso effetto. Questi sali decompongono tosto le soluzioni d'oro; producono un precipitato di oro metallico e passano allo stato di sali di perossido. Lo stesso effetto si ottiene coi sali d'argento e di palladio.

1703. *Sali di perossido di ferro.* I sali di perossido di ferro hanno sempre una reazione molto acida. Possiedono un colore giallo rosso, un sapore aspro, astringente ed un poco zuccherino. Molti di essi sono insolubili nell'acqua, ma sono tutti solubili nell'acido idroclorico. Al pari della maggior parte delle basi deboli, il perossido di ferro ha una grande tendenza a formare dei sali con eccesso di base che sono tutti insolubili; dal che risulta che i suoi sali

neutri sono spesso incompletamente decomposti dagli alcali.

Il cianuro giallo di potassio e di ferro forma un precipitato di un bel colore azzurro carico nei sali di perossido di ferro; il cianuro rosso di potassio e di ferro ne accresce la tinta senza produrvi precipitato. Il zolfo-cianuro di potassio li colora in rosso di sangue assai vivo. Il succinato od il benzoato d'ammoniaca vi formano dei precipitati di un giallo bruno di succinato o di benzoato di perossido di ferro. La tintura di noce di gaila vi sviluppa un color nero assai intenso.

Le soluzioni di questo sale allo stato neutro, hanno un colore carico bruno rosso, che un eccesso di acido fa passare al giallo chiaro. Gli alcali le decompongono completamente e ne precipitano un idrato di color giallo rossastro. I sali neutri vengono decomposti, quando trovansi in soluzioni diluite d'acqua e vengono portate all'ebollizione. Si precipita un sale con eccesso di base, ed il liquido ritiene un eccesso considerabile di acido.

I carbonati di potassa, di soda e d'ammoniaca li decompongono completamente dando origine a dell'idrato di perossido di ferro. Si sviluppa del gas carbonico. L'idrogeno zolfurato li riconduce allo stato di sali di protossido; si depone dello zolfo. Il protocloruro di stagno produce lo stesso effetto passando allo stato di bicloruro di stagno.

I sali di perossido di ferro costituiscono facilmente dei sali solubili.

Zolfati di ferro.

Evvi un zolfato neutro di protossido. Si conosce un zolfato neutro e diversi zolfati basici di perossido.

1704. *Zolfato di protossido di ferro.* Il zolfato di protossido di ferro era noto col nome di *copparosa verde*, di *vetriolo verde*, e di *vetriolo di ferro*. Si ottiene facilmente col mettere del ferro in eccesso in contatto coll'acido zolforico debole e caldo. Col raffreddamento, la soluzione si cristallizza. Cento parti di ferro esigerebbero per disciogliersi 183 parti di acido zolforico a 66.° Vitalis raccomanda di adoperare solo 150 o 160 parti di acido e di diluirle con tre volte il loro peso di acqua. Quando le circostanze l'esigono si fa uso di questo processo, per preparare il zolfato di ferro in grande; ma allora si è l'acido delle camere che si adopera e non l'acido concentrato. Questo sale si ottiene sotto la forma di prismi romboidali trasparenti, di un color verde azzurrognolo debole; cade in efflorescenza nell'aria

secca e la sua superficie diviene al principio bianca. Ma a questa alterazione, ne succede ben tosto un'altra e la polvere superficiale diviene gialla, in ragione dell'azione del gas ossigeno che la trasforma in sotto sale di perossido. Esposto al calore, si fonde nella sua acqua di cristallizzazione e si riduce perdendo quest'acqua in zolfato anidro bianco e polveroso. Questo non si discioglie in seguito che lentamente nell'acqua; ma alla lunga riprende le sue proprietà primitive. Posto in contatto a freddo coll'acido zolforico concentrato, il zolfato cristallizzato si imbianca celeremente, perdendo la sua acqua di cristallizzazione. L'alcool produce lo stesso effetto. Precipita anche questo sale dalla sua soluzione acquosa sotto forma di una polvere di color bianco verdastro sporco. Questo zolfato è insolubile nell'alcool.

Consta di

1 at. protossido di ferro	439,21	46,71	} 100.
1 at. acido zolforico	501,16	53,29	
1 at. zolfato secco	940,37	58,14	} 100.
12 at. acqua	675,00	41,86	
1 at. zolfato cristallizzato	1615,37		

Il sale cristallizzato contiene quasi sempre un poco più d'acqua. Il signor Berzelius ne ha ritrovato 45 per cento ed il signor Mitscherlich 44 per cento. Questa differenza dipende senza dubbio dalla presenza di un poco d'acqua interposta.

Esposto all'azione di una temperatura elevata, questo sale si trasforma al principio in zolfato anidro, indi perde una porzione del suo acido che si decompone e passa così allo stato di sotto-sale di perossido. Quest'ultimo si distrugge ancor esso e lascia in fine, dopo l'espulsione dell'acido, dell'ossido rosso di ferro che chiamasi *colcotar*. Questa operazione si eseguisce in grande per la preparazione dell'acido zolforico fumante; il residuo prende allora il nome di rosso inglese o di rosso di Prussia.

Cento parti d'acqua disciolgono a diverse temperature secondo Brandes e Firnhaber le quantità seguenti di zolfato di protossido di ferro cristallizzato.

Temp.	10°	15°	25°	33°	46°	60°	84°	90°	100°
Zolfato	60	96	114	151	227	263	270	370	333

La densità del zolfato cristallizzato è di 1,8; quella del zolfato anidro è eguale a 2,64.

Le soluzioni di zolfato di protossido di ferro assorbono, come quelle di tutti i sali di protossido di ferro, una discreta quantità di deutossido d'azoto. Si fu quasi sempre sopra questo sale che questo fenomeno è stato studiato. Tosto che si mettono queste due sostanze in contatto, il gas è assorbito e la soluzione diviene di color bruno carico purchè si sia avuto cura di operare alla temperatura ordinaria.

Questa soluzione di deutossido d'azoto, essendo esposta all'aria ne assorbe l'ossigeno e vi si forma dell'acido nitrico. Si è proposto di servirsene per analizzare l'aria, coll'agitarlo più a lungo del bisogno per assorbire il gas ossigeno, si sviluppa dell'azoto, e si ottiene un risultamento incerto. Bisognerebbe dunque osservare l'istante della maggiore diminuzione di volume dell'aria ed interrompere l'operazione tosto che questo volume incomincia ad aumentare.

Davy ha trovato che una soluzione di protozolfato di ferro di una densità di 1,4, assorbe 68/1000 del suo peso di deutossido d'azoto; che se ne sviluppa coll'ebollizione 48/100 senza alterazione, e che i 12/1000 residui sono decomposti nello stesso tempo di una certa quantità d'acqua: si produce dell'ammoniacca ed un sotto-zolfato di perossido di ferro insolubile.

L'acido zolforico non forma facilmente col protossido di ferro dei sali acidi o dei sali con eccesso di base; poichè il precipitato bianco che si ottiene versando dell'acido zolforico concentrato in una soluzione saturata di protozolfato, non è altro che il zolfato anidro in polvere cristallina, bianca. Il precipitato bianco sporco che si produce col versare della potassa caustica nella stessa soluzione è un idrato di protossido. Ciò non ostante, quando si mette una quantità di base insufficiente per saturare tutto l'acido, si produce evidentemente un sotto sale.

1705. Questo sale si prepara in grande col mezzo del zolfuro di ferro naturale o piuttosto col mezzo degli schisti piritosi misti colla lignite. In generale si combina il loro trattamento in modo da preparare ad un tempo del zolfato di ferro e dell'allume.

Si dispone lo schisto in mucchi piramidali sopra un aja inclinata e fortemente arginata; l'acqua di pioggia che cade sulla massa oppure quella che vi si versa espressamente, scola per piccoli canali di legno che la dirigono entro serbatoi.

Si richiedono sei mesi perchè il zolfuro sia sfiorito convenientemente. In sul principio si inaffia la massa ogni otto giorni; alla fine si inaffia da quindici in quindici giorni. Si adopera sempre la stessa acqua per l'inaffiamento a meno

che non sia concentrata al punto di segnare 20° o 25 dell'arcometro di Baumé. In quest'ultimo caso è messa da parte per l'evaporazione, e vi si sostituisce nuova acqua.

È molto utile di smuovere il mucchio una volta al mese. Le parti interne si trovano così rimesse in contatto dell'aria.

A capo di sei mesi, si porta la materia entro casse od entro fosse di lavatura e si lissiviano col processo che i salnitrai mettono in uso pei calcinacci. Si versa dunque sulla massa della lisciva a 15°, indi della lisciva ad 8.° ed in ultimo dell'acqua pura.

Il residuo viene riposto in mucchio trattandolo come la prima volta ed a capo di sei mesi, si lava di nuovo. Qualche volta, vi si fa subire una terza esposizione. Quando non rende più zolfato di ferro in bastante quantità, si calcina e si tratta per l'allume.

Le liscive a 20.° o 35.° vengono sottoposte all'evaporazione entro caldaje di piombo. Si concentrano sino a 40.° Bisogna evitare di andar oltre poichè potrebbe formarsi del zolfato acido che si deporrebbe al fondo della caldaja. Se si scoprisse che la soluzione fosse troppo acida, gioverà di porre dei rottami di ferro nella caldaja durante l'evaporazione.

Questa terminata, si porta il liquore in un tino, dove dimora in riposo per 12 ore. A capo di questo tempo, si decanta nel cristallizzatoio. Aggiungendo del zolfato di potassa all'acqua madre, si può ritirarne dell'allume.

Quando la pirite adoperata contiene del rame piritoso, la soluzione essa stessa contiene una quantità più o meno grande di zolfato di rame. Si gettano allora nel serbatoio dei rottami di ferro per decomporre questo zolfato; il rame si precipita e prende il nome di *rame di cementazione*. Si fa in seguito evaporare come all'ordinario, la soluzione ferruginosa.

Il zolfato di ferro fabbricato in grande non è puro; contiene spesso dei sali di rame, di zinco, di manganese, d'alumina, di magnesia o di calce. È facile di sbarazzarlo del rame col mezzo del ferro; e più difficile di depurarlo dagli altri sali che si mescolano al vetriolo mentre si cristallizza. Ma si è specialmente alla presenza di un sale doppio particolare ancora mal noto, che il vetriolo verde deve le sue variazioni. Si è un zolfato di protossido e di perossido di ferro. Nel commercio trovansi dunque due specie di vetrioli; l'uno che è di color verde prato, in grossi cristalli la cui superficie si ricopre meno facilmente di un deposito ocraceo; l'altra che è di un verde chiaro, trovansi mesco-

lata abitualmente di parti sfiorite o coperta di sotto zolfato di perossido. Il primo contiene ad un tempo del protossido e del perossido, e l'altro è un sale semplice di protossido. Passando allo stato di sale doppio, questo sfiorisce e si ossida alla superficie. Il sale di un color carico è d'ordinario meno acido dell'altro. Per correggere la tinta di questo ultimo, si inaffia qualche volta con una soluzione di concino. Ma questi mezzi ne cangiano il colore senza togliervi l'acidità.

1706. *Zolfato neutro di perossido di ferro.* Per ottenere il zolfato di perossido di ferro, si mescola il vetriolo verde con una quantità d'acido zolforico eguale alla metà di quella che contiene; si riscalda questo miscuglio sino all'ebollizione aggiungendovi piccole quantità di acido nitrico, sin che vi ha sviluppo di deutossido d'azoto. Si produce anche col versare dell'acido zolforico concentrato sul perossido di ferro, rimescolando bene il miscuglio: la massa si riscalda da sè durante questa operazione: la si riscalda in seguito per espellere l'eccesso di acido. Questo sale si discioglie nell'acqua, la colora in rosso, e lascia dopo l'evaporazione una massa salina, deliquescente di color giallo chiaro. Questo sale si discioglie facilmente nell'alcool: il gas idrogeno zolfurato lo riduce allo stato di zolfato acido di protossido.

Zolfato acido di perossido di ferro. Si ottiene facilmente col miscuglio di 4 parti di sale neutro con una parte di acido zolforico concentrato; il sale acido si precipita sotto forma di una polvere bianca; cristallizza a capo di qualche tempo in cristalli regolari ed incolori, se l'acido che si adopera è convenientemente diluito.

Sotto-zolfato di perossido di ferro. Uno di essi è adoperato nella pittura sulla porcellana e nella pittura sul vetro. Si forma col far precipitare una soluzione di zolfato neutro di perossido con un alcali caustico messo in quantità insufficiente per decomporre tutto il sale. Si ottiene anche coll'espore all'aria una soluzione di zolfato neutro di protossido di ferro. Si presenta allora sotto forma di una polvere gialla. Questo sale si decompone al fuoco pendendo la sua acqua, indi il suo acido.

Si è ancora lo stesso sale che si ottiene, col trattare il zolfato di protossido di ferro col calore. Quando ha perduto la sua acqua di cristallizzazione, incomincia a trasformarsi in sotto-zolfato. Si è in fine questo prodotto che si forma colla decomposizione spontanea delle soluzioni acquose di allume basico di ferro.

In tutti questi casi, si produce un zolfato tribasico di perossido, di cui ecco la composizione.

1 at. perossido. . .	978	oppure	53,5
1 at. acido zolforico. .	501		27,8
6 at. acqua. . .	336		18,7
	1815		100,0

Il signor Soubeiran ha studiato recentemente l'azione dei carbonati alcalini sul zolfato neutro di perossido di ferro, ed è giunto a fare delle osservazioni interessanti. Questi carbonati aggiunti a poco a poco, determinano la produzione di un precipitato di carbonato di perossido di ferro, e si produce nello stesso tempo un allume di ferro e di potassa o di soda. Se si lascia il precipitato ed il liquore in contatto, il precipitato si scioglie molto velocemente, e l'acido carbonico si sviluppa. L'allume di ferro si trova in tal modo ricondotto allo stato di allume con eccesso di base.

Quando si è versato abbastanza del carbonato alcalino per trasformare tutto il zolfato di ferro in allume basico, si può determinare con una nuova aggiunta di carbonato, il deposito di un zolfato basico. Questo contiene:

3 at. perossido di ferro .	2934	oppure	61,4
1 at. acido zolforico . .	501		10,5
12 at. acqua	1344		28,1
	4779		100,0

Finalmente se in una soluzione di zolfato neutro di perossido di ferro mediocrementemente diluito, si aggiunge del carbonato di calce o della calce estinta sino a che si formi un precipitato permanente, il liquore ritiene un altro zolfato basico di ferro che è formato di:

2 at. acido zolforico. .	50,65
1 at. perossido di ferro.	49,35
	100,00

Questo sale non tarda a decomporsi. Si precipita un sale più basico ed il liquore contiene di nuovo un zolfato neutro.

Allume di ferro.

1707. Si è un doppio zolfato di perossido di ferro e di un alcali che è isomorfo coll'allume ordinario. Quello che ha la potassa per base è formato di:

1 at. potassa	587	oppure	9,1
1 at. perossido di ferro.	978		15,2
4 at. acido zolforico . .	2004		32,2
48 at. acqua	2688		43,5
	6257		100,0

L'allume a base di potassa e di ferro è molto solubile nell'acqua, ed insolubile affatto nell'alcool. Cristallizza in ottaedri trasparenti, di color giallo rossastro. Prende spesso origine nelle analisi, ed il tutto induce a credere che offrirà un giorno de' preziosi vantaggi all'arte della tintura.

Allume basico. Quando si tratta colla potassa una soluzione di allume di ferro e di potassa, e si sospende quando vi si forma un precipitato permanente, il liquore diviene di color molto carico. Sottoposto ad una evaporazione spontanea, fornisce de' cristalli in prismi regolari a sei facce trasparenti, e di un color bruno giallastro. Sono formati di:

Perossido di ferro.	20,2	1 at.
Potassa	24,3	1 at.
Acido zolforico . .	41,4	3 at.
Acqua	14,1	6 at.
	100,0	

L'acqua decompone questi cristalli; essa ne precipita del zolfato tribasico di ferro, e rimane dell'allume di ferro ordinario. Sono solubili al contrario senza alterazione nella soluzione concentrata dell'allume di ferro neutro.

Quando si tratta l'allume di ferro ammoniacale coll'ammoniacca sino a che si produce un precipitato permanente nella soluzione, si ottiene un liquore carico che può fornire de' cristalli con una evaporazione spontanea. Questi cristalli sono formati di:

Perossido di ferro.	23,75	1 at.
Ammoniacca	10,30	2 at. 8 vol.
Acido zolforico . .	49,20	4 at.
Acqua	16,75	6 at.
	100,00	

Allume di piuma.

1708. Si designa da lungo tempo sotto questo nome un minerale curioso che si presenta in fasci fibrosi di un bel color bianco, e lucente come la seta. Le fibre sono capillari, curve o diritte, lunghe, flessibili e cotonose. Ha un sapore stiptico assai forte. Il più lieve calore le fa entrare in fusione; perdono in seguito dell'acqua, indi dell'acido zolforico, del gas zolforoso, dell'ossigeno, e resta un residuo rosso carico formato d'allumina e di perossido di ferro.

Si discioglie immediatamente nell'acqua fredda, che colorisce poco. Aggiungendo dell'acido nitrico al liquore, si sviluppa del deutossido d'azoto e la soluzione prende la tinta rossa del sale di perossido di ferro. Contiene:

	Teorica.	Klaproth.	Berthier.
1 at. allumina	11,2	15,25	8,8
1 at. protossido di ferro.	7,7	7,50	12,0
4 at. acido zolforico . .	35,2	77,25	34,4
4 at. acqua	45,9		44,0
	100,0	100,00	99,2

Queste due analisi, come si vede, differiscono tra loro quantunque fatte sopra prodotti dotati di caratteri esterni identici. Esse non si accordano colla composizione che avrebbe l'allume di piuma, supponendole analoghe agli allumi ordinarii. Sarebbe facile di formare questi prodotti coll'unione dei due zolfati, se si volessero studiare.

Zolfito di protossido di ferro.

1709. Il zolfito di protossido di ferro si ottiene col versare una soluzione d'acido zolforoso sopra un precipitato recente di carbonato di protossido di ferro. Si ottiene in tal modo una soluzione brunastra che, quando è concentrata, viene precipitata dall'alcool. Questo sale non è stato esaminato.

Ipozolfito di protossido di ferro.

1710. Si ottiene questo ipozolfito col far disciogliere del ferro metallico nell'acido zolforoso liquido. Questa soluzione ha luogo senza sviluppo di gas, essa è al

principio bruno, e diviene in seguito verde. Non si giunge a farla cristallizzare coll'evaporazione; essa forma al contrario allora una massa gelatinosa di un bianco sporco. Abbandonata all'aria libera, essa depone un ocra rossa, e si cristallizza del zolfato di protossido di ferro. Esposta all'aria più a lungo, la sua soluzione si trasforma in fine in zolfato di perossido di ferro. Gli acidi ne sviluppano dell'acido zolforoso e precipitano nello stesso tempo dello zolfo.

Si produce ancora un ipozolfito e con molta facilità, col far passare una corrente di gas zolforoso nell'acqua dove sia stato posto in sospensione del zolfuro di ferro idrato, del vulcano di Lémery per es. Il liquore si colorisce in verde e fornisce dei cristalli di ipozolfito col mezzo di una dolce evaporazione. Quando la soluzione è concentrata e la si porta all'ebollizione, si decompone e se ne precipita una quantità molto considerevole di zolfo di ferro idrato.

Questi ipozolfiti di ferro non sono stati analizzati.

Seleniti di protossido di ferro.

1711. L'acido selenioso non intacca quasi affatto il ferro. Quest'ultimo prende un color di rame, coprendosi di un sottile strato di selenio, e la reazione si ferma.

Una soluzione di un sale di protossido di ferro, trattata con un selenito alcalino neutro, fornisce un precipitato bianco che è il selenito di protossido di ferro. Questo selenito, essendo esposto all'aria, incomincia tosto a colorarsi al principio in grigio, indi in giallo, a misura che l'aria agisce sopra di esso. Essiccato, è bianco giallastro. L'acido idroclorico versato sul selenito di ferro nuovamente formato, lo decompone interamente massime col sussidio del calore, lasciando del selenio per residuo. Il protossido di ferro riduce una parte dell'acido selenioso, passando allo stato di ossido rosso di ferro che si discioglie nell'acido idroclorico con una parte di acido selenioso non decomposto.

Biselenito di protossido di ferro. Il biselenito si forma quando si fa disciogliere il sale precedente nell'acido selenioso o quando si mescola un sale a base di protossido di ferro con un biselenito solubile. Il biselenito di ferro è poco solubile e non tarda a scomporsi. Se si riscalda una soluzione di biselenito, si decompone e dà un precipitato bruno: si è un selenito a base d'ossido rosso misto con selenio ridotto.

Selenito di perossido di ferro.

1712. Si ottiene colla doppia decomposizione; si è una polvere bianca che diviene un po' gialla coll'essicarsi. Riscaldato, perde la sua acqua di cristallizzazione e diviene rosso; ad una temperatura più elevata, l'acido si sublima e può esserne interamente espulso.

Se si fa disciogliere del ferro metallico in un miscuglio bollente di acido selenioso e d'acqua regia, avendo cura che tutto l'acido nitrico non sia decomposto, il liquido depone durante il raffreddamento sulle pareti del vaso un sale di color verde pistacco sotto forma di una cristallizzazione fogliettata. Sembra che sia un biselenito di perossido di ferro. Non si discioglie nell'acqua, ma bensì nell'acido idroclorico, che prende un colore ranciato. Esposto ad una temperatura elevata, questo sale dà al principio la sua acqua di combinazione e sembra nero; ma diviene rosso come il colcotar col raffreddamento. Aumentando la temperatura, lascia sviluppare dell'acido selenioso, senza alcuna traccia di selenio ridotto; rimane indietro dell'ossido rosso di ferro.

Se si fa digerire uno di questi seleniti coll'ammoniaca caustica, si forma del selenito d'ammoniaca, rimane un sotto selenito rosso. Questo sotto sale si decompone al fuoco e lascia l'ossido puro che è un selenito bibasico formato di 52 parti d'acido sopra 48 parti di ossido.

Nitrati di ferro.

1713. Si formano ordinariamente i nitrati di ferro, sciogliendo a freddo del ferro nell'acido nitrico indebolito; si ottiene al principio una soluzione di color bruno sporco, perchè questo sale al pari del zolfato, discioglie il deutossido d'azoto; ma la soluzione si decompone da sè stessa, in poco tempo e si depone un sotto sale a base di perossido.

L'acido nitrico debolissimo, per es. a 5.° non dà origine che ad un sale composto a base di protossido e di perossido. Se l'acido è a 12.° o 15.°, non si ottiene che del nitrato di perossido. Quando è più concentrato il sale che si forma è ancora a base di perossido; ma il calore sviluppato è tale, che si depone all'istante stesso in parte allo stato di sotto-sale. Con un acido che segna 36.° o 40.°, il ferro non si discioglie quasi affatto. La maggior parte si trasforma in sotto-sale insolubile.

Non si può ottenere il nitrato neutro di perossido che disciogliendo a freddo, l'idrato di perossido nell'acido nitrico. Il nitrato neutro di protossido si prepara per doppia decomposizione col mezzo del nitrato di barite, e di zolfato di protossido di ferro. Quest'ultimo sale può apparecchiarsi ancora col trattare il zolfuro di ferro idrato coll'acido nitrico indebolito. Si sviluppa del gas idrogeno zolfurato, e si ottiene una soluzione verdastrea chiara; questo nitrato di protossido è poco fuso; poichè il più piccolo innalzamento di temperatura lo trasforma in sotto sale di perossido.

Il nitrato di perossido di ferro essendo evaporato, dà una massa salina bruno rossa, assai solubile nell'acqua o nell'alcool e deliquescente. Una temperatura poco elevata lo decompone in un sale con eccesso di base, che si distrugge esso medesimo completamente al fuoco e lascia dell'ossido di ferro. Vauquelin ha ottenuto questo nitrato in prismi rettangolari scolorati; questi cristalli, molto deliquescenti, davano esposti all'aria un liquido bruno roseo.

Il sotto nitrato di perossido si ottiene col precipitare incompletamente del nitrato neutro con un alcali, o col far bollire una soluzione neutra e diluita d'acqua od in fine col far digerire del nitrato di ferro con un poco più di ferro di quanto ne può disciogliere. Questo sale è gelatinoso; è in parte solubile nell'acqua pura, di modo che non si può lavarlo sul filtro; poichè forma allora un liquido rosso che filtra con una estrema lentezza. Evvi un altro sotto sale che non è stato esaminato.

Quando si precipita una soluzione di nitrato d'ossido di ferro con carbonato di potassa in eccesso, il precipitato si ridiscioglie, e si ottiene un liquore rosso che chiamasi *tintura ferro-alcalina di Stahl*.

Fosfato di protossido di ferro.

1714. Il fosfato di protossido di ferro è insolubile nell'acqua. Si discioglie benissimo negli acidi concentrati; ma quando si diluisce il liquore con acqua, si precipita a capo di qualche tempo. Gli alcali, adoperati anche in eccesso, producono in questi liquori acidi un deposito immediato di fosfato di ferro non alterato o ricondotto soltanto allo stato di un sotto fosfato verde grigiastro. Si ottiene col precipitare il zolfato di protossido con un fosfato neutro. Il precipitato è bianco; ma prende all'aria un colore azzurro carico. Questo sale è trasformato allora

in un doppio fosfato di protossido e di perossido di ferro con eccesso di base.

In natura trovasi spesso del fosfato azzurro.

Il fosfato di protossido di ferro si fonde facilmente a cannello e forma, dopo il raffreddamento, una massa cristallina.

Ecco l'analisi di diversi fosfati naturali cristallizzati o cristallini.

	De St.-Agnès in Cornouailles (1).	D'Anglar (2) (Haute-Vienne).	Di Boden- mais (3).
Protossido di ferro.	41,23	56,0	41
Acido fosforico . .	31,18	27,3	26,4
Acqua	27,48	16,5	31,0
	99,89	99,8	98,4

Ecco l'analisi di alcuni fosfati azzurri, terrosi.

	D'Allegres (2) (Alta-Loira).	Isola di Francia (4).	D'Eckarts- Berga (5).	Di Hillen- trup. (6).
Protossido di ferro . .	43,0	41,25	47,5	43,7
Protossido di manganese.	0,3	0,00	0,0	0,0
Acido fosforico	23,1	19,25	32,0	30,3
Acqua	32,4	31,25	20,0	25,0
Allumina	0,6	5,00	0,0	0,7
Silice	0,0	1,00	0,0	0,3
	99,4	97,75	99,5	100,0

Quantunque diverse di queste analisi si lascino rappresentare da formole, sarebbe necessario di distinguere nelle analisi l'acido fosforico dall'acido pirofosforico come il perossido dal protossido di ferro, purchè le formole fossero esatte.

Si analizzano generalmente questi minerali, col discioglierli nell'acqua regia, saturando l'eccesso d'acido, e versando nel liquore un eccesso di idrozolfato d'ammoniaca. Il ferro ed il manganese si trasformano in zolfuri, e l'acido fosforico passa nel liquore. Quest'acido si dona allo stato di fosfato di piombo. I zolfuri essendo disciolti nell'acqua regia, si separano nel modo ordinario. Per donare l'acqua si riscalda il minerale, e si raccoglie l'acqua che se ne sviluppa non che il gas idrogeno, poichè una porzione d'acqua è decomposta dal protossido di ferro. Questi due dati bastano.

(1) Stromeyer. — (2) Berthier. — (3) Vogel. — (4) Laugier. — (5) Klaproth. — (6) Brandes.

Fosfato di protossido di ferro e di protossido di manganese.

1715. Il protossido di manganese essendo isomorfo col protossido di ferro, si debbono incontrare molte varietà di questi sali doppj. La natura ne offre diversi. Il signor Berthier ha ritrovato in una di esse:

Protossido di ferro.	31,9	=	7,22	ossigeno	2
Id. di manganese .	32,6	=	7,04		2
Acido fosforico .	32,8	=	16,64		5
Fosfato di calce.	3,2	=			
100,5					

1716. *Huraulite*. Il signor Alluau ha dato questo nome ad un altro fosfato di ferro e di manganese che forma delle piccole vene nel granito dei contorni di Limoges. La forma primitiva di questa sostanza è un prisma romboidale obliquo analogo alla forma del pirosseno, e di cui uno degli angoli è di 62.° 30. I cristalli che si sono osservati sono piccolissimi; il loro colore è giallo rossastro; sono trasparenti e poco duri. La densità della huraulite è di 2,270; essa è assai fusibile. Secondo il signor Dufresnoy che ha descritta questa sostanza e che l'ha analizzata, essa si compone di:

Acido fosforico . .	38,00	=	ossigeno	21,0	oppure	8
Protossido di ferro.	11,10			2,5		1
Protossido di mang.	32,85			7,2		3
Acqua	18,05			15,2		6
100,00						

1717. *Hétépozite*. È ancor esso un doppio fosfato di ferro e di manganese egualmente scoperto dal signor Alluau. Si presenta in masse lamellose il cui clivaggio indica per la forma primitiva di questa sostanza un prisma romboidale obliquo sotto l'angolo di 100 a 101.° Il suo colore è grigio verdastro; esso passa alla lunga al violetto per l'azione dell'aria. L'hétépozite segna il vetro. Quando ha cangiato di colore all'aria, è molto men duro ed assai meno denso. La sua densità che è di 3,542, diviene 3,390 quando ha subita questa alterazione. Le masse di hétépozite offrono d'ordinario questa sostanza in due stati. Al centro essa non è alterata, mentre lo è alla superficie. Il signor Du-

fresnoy che ha descritto ed analizzato questa sostanza, vi ha ritrovato:

Acido fosforico	41,77	III ossigeno	23,40	oppure 6
Protossido di ferro	34,89		7,93	2
Protossido di mang.	17,57		3,85	1
Acqua	4,40		3,90	1
Silice	0,22			
	98,85			

Fosfato di perossido di ferro.

1718. Il fosfato di perossido di ferro si ottiene col precipitare la soluzione di un sale di perossido con un fosfato. Il precipitato è una polvere bianca, insolubile nell'acqua, e che non si altera quando vien fatta seccare; ma riscaldata a rosso, questa polvere perde la sua acqua e diviene bruna. Si discioglie facilmente negli acidi; riscaldata col cannello sul carbone, essa si fonde in una bolla grigia di rame; ad una temperatura più elevata, e ricoperta di flusso, si riduce col carbone in fosforo di ferro. La presenza di questo fosfato nei minerali è nociva nella lavorazione delle miniere di ferro, poichè negli altri forni, si riduce in fosforo di ferro, che si combina colla ghisa. Questa dà in seguito colla raffinazione un ferro lavorato fragile a freddo.

Il fosfato di perossido di ferro con eccesso di base si ottiene col far digerire il sale dentro colla potassa caustica; rimane una polvere rossa, simile all'ossido di ferro e che non viene alterata da una nuova aggiunta di alcali.

Arseniato di protossido di ferro.

1719. L'arseniato di protossido di ferro si ottiene per doppia decomposizione; si precipita sotto forma di una polvere bianca che abbandonata all'aria, diviene carica e prende in fine un color verde sporco.

Si è ritrovato presso di Graul, nelle vicinanze di Schwarzenberg, dell'arseniato nentro di protossido di ferro con acqua di cristallizzazione. Vi si incontra in piccoli cristalli ottaedri regolari trasparenti e di un verde azzurro. Questo minerale porta il nome di *Skorodite*. Quando si riscalda in un apparato da distillare, acquista un colore grigio carico; si sublima dell'acido arsenioso o dell'arsenico, e rimane indietro un arseniato basico di perossido di ferro. L'arso-

niato di ossidulo di ferro è solubile in piccole proporzioni nell'ammoniaca caustica: questa soluzione acquista all'aria un color verde.

Arseniato di protossido e di perossido di ferro.

1720. Questo è un minerale assai raro. Si presenta ora in masse amorfe, ora in cubi. Il suo colore è verde: la sua densità è eguale a 3,0. Venne da prima ritrovato in Cornovaglia ed in seguito al Brasile ed a Popayan.

Questo minerale ha molta analogia colla scorodite, ma non è un arseniato puro di protossido di ferro; è sempre un miscuglio di arseniato neutro di protossido e di arseniato sesquibasico di perossido. Le proporzioni di questi due sali variano e ciò si può concepire, poichè è probabile che si è dell'arseniato di protossido puro, che si è cangiato in arseniato sesquibasico di perossido coll'azione dell'aria.

Ecco alcune analisi di questo minerale. Il ferro vi è dosato allo stato di perossido, ma trovasi in gran parte sotto forma di protossido nel minerale.

	Villarica al Brasile.	Loaysa Prov. di Popayan.	Cornovaglia.
Acido arsenico . . .	50,8	45,8	37,8
Perossido di ferro. .	34,8	31,7	39,2
Ossido di piombo. . .	0,0	0,4	0,0
Ossido di rame. . .	tracce	tracce	0,6
Allomina.	0,6	2,6	1,7
Acido fosforico. . .	0,0	0,0	2,5
Silice	0,0	5,0	0,0
Acqua.	15,5	15,6	18,6
	101,7	101,1	100,4

Arseniato di perossido di ferro.

1721. L'arseniato di perossido di ferro è una polvere bianca, insolubile, che quando viene riscaldata, perde 17,68 per 100 d'acqua, e divien rossa; l'acqua vi contiene due volte tanto ossigeno quanto la base. Quando questa polvere incomincia a divenir rossa al fuoco, si manifesta una lieve deflagrazione e prende allora un colore più debole, soltanto giallastro. Questo sale è solubile negli acidi; si discioglie egualmente nell'ammoniaca caustica. Ma quando è secco, richiedesi qualche tempo perchè la soluzione abbia luogo. Questa soluzione è rossa e trasparente. Abbandonata a sè stessa, l'ammoniaca si evapora,

senza che il sale si precipiti. Il liquido che è allora inodoro, conserva la sua trasparenza e si essicca in una massa screpolata, translucida, e di un color rosso di rubino. Questa massa è un sale doppio con eccesso di base. L'acqua la decompone in parte.

L'arseniato di perossido di ferro con eccesso di base si ottiene coll'ossidare l'arseniato neutro di protossido coll'acido nitrico, e col far evaporare l'acido. Si può anche precipitare coll'ammoniaca. Questo sale non viene disciolto nè decomposto coll'ammoniaca. Trattandolo colla potassa caustica si ottiene un sale con maggiore eccesso di base, da cui non si può più ritrar l'acido con una nuova aggiunta di potassa. A giudicarne del suo aspetto, questo sale si confonde coll'ossido di ferro precipitato con un alcali. Ma quando si riscalda sino a che incomincia a divenir rosso, si produce una vivissima deflagrazione, simile a quella che si manifesta nelle stesse circostanze dall'ossido di ferro, dall'ossido di cromo e da più altri.

1722. Evvi in natura un sotto arseniato di perossido di ferro, noto sotto il nome di *ferro arseniato resinite*. Questo sale è in soluzione in un'acqua molto carica di acido zolforico. Se ne depone spontaneamente sotto forma di crosta bruna, a frattura concoide, molto splendente. La sua polvere è gialla; la sua densità è eguale a 2,4. Posto nell'acqua, diviene rosso, trasparente e vitreo.

Il ferro resinite deve la sua origine alla ossidazione spontanea del Mispikel. La composizione di questo minerale è tale in fatti, che può trasformarsi in acido zolforico ed in arseniato neutro di protossido di ferro. L'arseniato si discioglie dunque in primo luogo nell'acido zolforico; si precipita indi a misura che l'ossidazione lo fa passare allo stato di arseniato sesquibasico di perossido. Ecco la sua composizione:

	Stromeyer.	Langier.
Perossido di ferro. . .	33,1	35
Ossido di manganese. . .	0,6	0
Acido arsenico. . .	26,0	20
Acido zolforico. . .	10,0	14
Acqua.	29,2	30
	98,9	99

1723. Questi diversi arseniati di ferro non possono analizzarsi che col mezzo dell'idrozolfato di ammoniaca.

Per farne l'analisi, si tratta la sostanza coll'acido idroclorico bollente. Il residuo consta di silice pura o di ma-

trice inalterata. Nella soluzione di nitrato quasi neutra si versa un eccesso di idrozolfato d'ammoniaca e si filtra per raccogliere il deposito, che si lava con acqua carica di idrozolfato d'ammoniaca.

Il liquore contiene il zolfuro d'arsenico; si precipita col mezzo dell'acido idroclorico, e dopo di averlo lavato, si analizza coll'acqua regia. Il deposito è più complicato. Si mette in contatto coll'acido idroclorico debole che discioglie il zolfuro di ferro e l'allumina. Rimane del zolfuro di piombo e del zolfuro di rame, che si tratta coll'acido nitrico per dosare questi due metalli.

Finalmente nella soluzione ferruginosa si aggiunge dell'acido nitrico, si fa bollire, e quando il ferro è convertito in perossido, si precipita coll'ammoniaca. Il precipitato contiene l'allumina ed il perossido di ferro che si separa colla potassa caustica bollente.

Borati di ferro.

1724. Il borato di perossido di ferro è una polvere giallastra, insolubile, che al fuoco diviene bruna, e ad una temperatura più elevata si fonde in un vetro giallo bruno.

Il borato di protossido di ferro è insolubile; si ottiene col precipitare il zolfato di ferro col borace; una gran parte dell'acido se ne va colla lavatura; in generale l'acido borico manifesta una debolissima affinità per gli ossidi di ferro.

Carbonati di ferro.

1725. L'acido carbonico si combina incontrastabilmente col protossido di ferro e forma un sale neutro insolubile molto diffuso nella natura ed un sale acido solubile che fa parte di alcune acque minerali.

Non produce al contrario col perossido che delle combinazioni efimere e che l'acqua decompone con facilità. Se ne è anche negata per molto tempo l'esistenza; sembra però che possano formarsi dei carbonati di perossido con un grande eccesso di base.

1726. Carbonato di perossido di ferro. Sotto il nome di *zafrano di marte aperitivo*, si conosce un prodotto che si ottiene decomponendo il zolfato di protossido di ferro, col carbonato di potassa ed abbandonando all'aria il precipitato ben lavato. Si forma da prima un carbonato di protossido di ferro, ma l'azione dell'aria lo distrugge ben

tosto, ed il precipitato prende una tinta al principio verde ed in fine bruno rossa. Il signor Soubeiran vi ha ritrovato:

Ossido di ferro . . .	71,4
Acqua	20,0
Acido carbonico. . .	8,3

99,7

Si è dunque un miscuglio d'idrato e di sotto-carbonato di perossido di ferro. Il signor Soubeiran non vi ha incontrato traccia alcuna di protossido, ma se ne trova spesso nel zafrano di marte imperfetto. Sembra che il carbonato di protossido assorba l'ossigeno senza perdere intto il suo acido, e che costituisca così un sotto carbonato; questo sarebbe decomposto alla lunga; l'acido carbonico si svilupperebbe, e rimarrebbe dell'idrato di perossido di ferro.

1727. *Carbonato di protossido di ferro.* L'acido carbonico si combina in un modo più stabile, col protossido di ferro. Forma un sale neutro che si incontra abbondantemente in natura, e che si escava come minerale di ferro. Nel suo stato di purezza è formato di:

1 at. protossido di ferro	=	439,21	oppure	61,47
2 at. acido carbonico	=	275,33		38,53
1 at. carbonato	=	714,54		100,00

Il carbonato di ferro ha per forma primitiva una romboidale simile a quella del carbonato di calce. Non si discioglie nell'acqua pura; ma si discioglie nell'acqua carica di acido carbonico. Esposto all'azione del fuoco in vasi chiusi, lascia sviluppare un miscuglio d'acido carbonico e d'ossido di carbonio. Il residuo consta di ossido nero di ferro. All'aria umida, si trasforma in sotto-carbonato di perossido di ferro, assorbendo l'ossigeno dell'aria; il suo acido carbonico si sviluppa in gran parte.

Il carbonato di ferro cristallizzato od in massa a struttura cristallina si incontra nei terreni primitivi. È spesso mescolato di carbonato di magnesia, di carbonato di protossido di manganese e di carbonato di calce, senza che la sua forma cristallina ne sia alterata; poichè questi quattro carbonati sono isomorfi.

Inoltre è quasi sempre mescolato di quarzo e di calcarea. Secondo la matrice che lo accompagna si aggiunge un

fondente diverso, qualche volta anche questa differenza di matrice richiede una diversità nel trattamento.

Quando i minerali sono combinati con della magnesia in proporzioni molto notabili, sono difficili a fondersi specialmente se non contiene naturalmente dell'ossido di manganese, che è un fondente molto energico.

Incontrasi qualche volta dello zinco nei minerali di ferro spatico.

Ecco alcune analisi scelte in modo da dare un'idea dei principii costituenti ordinarii di questo composto naturale.

	Allevard.	Autun.	Siège.	Hannu.
Protossido di ferro.	42,8	45,2	50,7	59,6
Deutossido di ferro.	0,0	0,6	7,6	1,9
Calce	0,0	0,0	0,4	0,2
Magnesia	15,4	12,2	1,5	0,1
Acido carbonico. . .	41,8	40,4	38,9	38,0
Matrice	0,0	0,0	0,5	0,0
	100,0	98,4	99,6	99,8

L'analisi non offre alcuna difficoltà. Si eseguisce colla calcinazione e cogli acidi.

1728. Il ferro spatico ha subito spesso un' alterazione per l'azione dell'aria; ha perduto il suo acido carbonico ed è passato allo stato di ossido di ferro più o meno bruno, quasi senza coesione. È allora più facile a fondersi; circostanza che gli ha fatto dare nel Delfinato il nome di *miniera dolce*.

Ecco l'analisi di alcune miniere dolci. Si vede che è un idrato ordinario di perossido di ferro.

	Stiria.	Allevard.	Aude.
Perossido di ferro. . .	78,5	79,6	82,7
Tritossido di manganese.	2,0	3,5	3,6
Carbonato di barite . .	4,5	1,4	0,0
Carbonato di calce . .	5,0	0,0	1,2
Silice	0,8	4,8	3,2
Acqua.	9,2	10,7	9,3
	100,0	100,0	100,0

Il ferro spatico forma sempre dei filoni nei terreni antichi. Nel Delfinato e ne' Pirenei, questo minerale è assai abbondante; vi alimenta un gran numero di fucine; è escavato in molti paesi.

1729. Dopo il ferro carbonato lamellosa, porremo il ferro carbonato dei carboni fossili, o ferro carbonato ter-

roso. Le fucine dell'Inghilterra, che versano sì grande quantità di ferro e di ghisa nel commercio, sono alimentate quasi esclusivamente da questo solo minerale. Contiene una grande quantità di allumina; la sua frattura è terrosa; forma d'ordinario dei globi isolati e delle piccole vene nei terreni di carbone fossile; il suo peso è quasi il solo carattere che lo distingue dalle argille schistose che accompagnano il carbon fossile. Spesso anche questo minerale consta di grès o di argille impregnate di ferro carbonato. La sua ricchezza varia molto. Qualche volta questi minerali contengono 30 di ferro per 100; ma possono essere fusi con vantaggio anche quando la loro ricchezza non è che di 24 per 100.

Il ferro carbonato terroso esiste in tutte le miniere di carbon fossile; ma non sempre in tale abbondanza da poter essere lavorato. In Inghilterra il bacino a carbon fossile di Newcastle, il più ricco ed il più esteso di tutti i depositi di carbon fossile di questi paesi non fornisce che una debolissima quantità di minerale; mentre il bacino di Dudley, il cui diametro è appena di due leghe, alimenta di più di ottanta alti forni.

La presenza del minerale di ferro nel seno stesso delle miniere di carbon fossile, era sembrata per qualche tempo una ricchezza particolare all'Inghilterra ed a qualche località della Germania. Le ricerche del signor Berthier e quelle del signor de Gallois hanno dimostrato che i carboni fossili della Francia contengono egualmente questi preziosi depositi (1). Il signor de Gallois ha verificato la presenza e l'abbondanza in molti luoghi; le analisi del signor Berthier ne hanno determinato la natura e la ricchezza in ferro; finalmente il saggio ne è stato fatto in grande e con successo dai signori Clère e Tournelle.

Nei terreni di grès de' carboni fossili i minerali di ferro sono dunque il più delle volte allo stato di carbonato di protossido, ma qualche volta anche a quello di idrato di perossido. Il primo, di cui ci occuperemo più particolarmente, è stato chiamato dal signor Berthier *ferro carbonato argilloso*; ciò che indica bastantemente i suoi principali elementi. Si è in fatti un miscuglio a proporzioni variabili di carbonato di ferro, di manganese, di magnesia e di calce con argilla o sabbia, e di bitume o di carbon fossile. Vi si trova pure qualche volta, del fosfato di ferro; ciò che dà al ferro che si ottiene il difetto di

(1) *Ann. des Mines*. T. III, pag. 517; — T. IV, pag. 345-353, e 359.

essere fragile a freddo; finalmente è spesso mescolato con zolfuro di ferro che è difficile a separarsi. I quattro carbonati sono uniti intimamente, mentre l'argilla, la sabbia, ecc. sono in istato di miscuglio visibile all'occhio. Si è questo miscuglio che dà al ferro carbonato dei carboni fossili l'aspetto particolare che non permette di confonderlo col ferro spatico o carbonato di ferro dei terreni primitivi od intermediarii.

Il ferro carbonato dei carboni fossili si presenta in circostanze variatissime e sotto apparenze diverse abbastanza, perchè non si possa riconoscerlo che con un attento esame.

1730. Ora fa parte dei grès che avvicinano lo strato di carbon fossile; questi grès sono allora più duri e più pesanti del grès ordinario. La loro densità varia da 2,7 a 3,0. Sono composti di quarzo, di carbonato di calce, di carbonato di ferro e di mica. Colla calcinazione, acquistano una tinta di un rosso di mattoni tanto più carico quanto più abbonda il ferro. Fusi in un crociuolo brascato con un terzo o con un quarto del loro peso di carbonato di calce rendono una quantità di ghisa che varia da 8 a 22 per cento.

Ecco alcune analisi fatte dal signor Berthier sopra pezzi raccolti dal signor de Gallois, nelle miniere di carboni fossili di Rive-de-Gier.

	Densità 2,08.	Densità 3,75.
Carbonato di ferro . . .	49,2	21,9
Id. di manganese. . .	2,4	0,4
Id. di calce. . .	3,7	13,3
Acqua e bitume. . .	11,5	9,2
Argilla { Silice.	27,5	47,1
{ Allumina	6,2	6,3
	100,5	98,2

Le parti di questi grès esposte all'aria soffrono delle alterazioni che possono farli riconoscere. Gli strati si separano in losanghe prodotte da fessure, e ben tosto ogni frammento prende una forma sferoidale per la decomposizione progressiva del carbonato di ferro che passa allo stato di idrato di perossido di ferro. Ciascuna di queste masse si compone di un nocciolo duro spesso inalterato, e di strati concentrici testacei e facili a distaccarsi gli uni dagli altri. Il signor Berthier ha fatto l'analisi di un grès a questo stato, preso a Rive-de-Gier.

	Nocciolo. Compatto, grigio, densità 2,80.	Cortecce, giallastre, densità 2,65.
Perossido di ferro.	40,0	38,0
Ossido di manganese.	1,5	1,4
Magnesia.	3,0	2,6
Perdita al fuoco	14,6	9,1
Silice	35,7	44,4
Allumina.	5,5	4,4
	100,3	99,9

Aggiungiamo finalmente per dare un'idea completa di questo genere di minerale che il signor Berthier ha incontrato in uno di essi, delle tracce di acido fosforico.

1731. Il più delle volte il ferro carbonato dei carboni fossili si presenta sotto forma compatta. In questo caso trovasi in vene continue od in masse reniformi disposte negli schisti argillosi. Queste vene o queste masse sono poste parallelamente alla direzione generale del terreno più o meno al di sopra od al di sotto degli strati di carbon fossile. Questo minerale compatto ha una densità di 3,0 a 3,4 ed anche di 3,5. Il suo colore varia dal grigio chiaro al grigio carico, affumicato, azzurrognolo o bruno-astro. Esposto all'aria, la sua tinta diviene più carica; inumidito, spande un odore argilloso. Al tatto è magro, la pasta ne è fina e molto compatta. La calcinazione vi dà un color rosso assai intenso. Il signor Berthier ha pubblicato l'analisi di un grande numero di varietà di questo minerale. Noi sceglieremo le seguenti:

	Brassac. densità 3,01.	Fins. densità 3,00.	Fins. densità 3,52.
Carbonato di ferro	52,0	55,3	80,0
Id. di manganese.	0,4	2,2	1,6
Id. di calce.	0,0	11,0	0,5
Id. di magnesia	3,8	4,0	2,0
Acqua e bitume	6,2	2,1	1,3
Silice	26,5	25,0	12,8
Allumina	11,8	0,9	1,8
	100,7	100,5	100,0

Questi minerali trovansi spesso mescolati col carbon fossile, e ne contengono 10. o 12 per 100. In questo caso, il loro colore è nero, la loro superficie lucente; ma alla loro grana fina, alla loro densità e specialmente colla calcinazione, si riconoscono facilmente. Può dirsi lo stesso

dei minerali che hanno preso il posto di antichi vegetabili e che ne hanno preso la forma. La ricchezza di questa varietà è ad un di presso la stessa dei sopra descritti minerali compatti. Forniscono da 20 a 30 per 100 di ghisa.

Ma noi non possiamo terminare questa enumerazione senza fare una menzione speciale di un minerale che ci deve tendere diligentissimi nei saggi di questa specie di miniere: si è quello della miniera di Craut, presso Saint-Etienne, che contiene 6 per 100 d'acido fosforico, e che fornisce una ghisa talmente fragile che si riduce quasi in polvere sotto i piloni. Questa ghisa contiene 7 per 100 di fosforo. Pochi minerali di ferro hanno offerto una proporzione tanto notevole di questo corpo.

È dunque fuori di dubbio che i minerali dei carboni fossili possono dar luogo ad una intrapresa utile; ma è necessario di osservare che il più delle volte non danno che dal 15 al 20 per 100.

Silicati di ferro.

1732. Trovansi molte varietà di silicato di ferro naturale, ma fanno parte quasi tutte di minerali composti contenenti altri silicati. È facile di distinguere i silicati propriamente detti, dai miscugli d'ossido di ferro e d'argilla. La silice combinata coll'ossido di ferro se ne separa in gelatina, quando si intacca la sostanza cogli acidi. L'argilla mista coll'ossido di ferro non forma al contrario giammai gelatina, e si depone in polvere quando si discioglie l'ossido di ferro con un acido.

Sonvi in natura e si producono artificialmente molte varietà di silicato di protossido di ferro, ma i veri silicati di perossido di ferro sono meno diffusi. Questa circostanza si spiega facilmente. Il perossido di ferro è una base debole che tende a perdere dell'ossigeno per ripassare allo stato di protossido quando viene riscaldato in presenza di un acido fisso. Questo è ciò che accade quando si espone un silicato di perossido di ferro ad una temperatura elevata; si converte sempre in silicato di protossido di ferro.

I silicati basici di protossido di ferro sono sempre magnetici; i silicati acidi di protossido di ferro lo sono poco o nulla affatto. I silicati di perossido di ferro non lo sono mai.

In generale i silicati di ferro resistono all'azione del carbone od almeno sono ricondotti soltanto allo stato di silicati neutri di protossido.

1733. *Scorie delle fucine.* Nella operazione con cui si

converte la ghisa in ferro, si producono delle scorie assai fluide che sono essenzialmente composte di silicato di protossido di ferro. Si distinguono in *scorie dolci* ed in *scorie crude*. Le prime sono dei sotto-silicati e le ultime dei silicati acidi. Le scorie dolci possono cedere dell'ossigeno al carbonio della ghisa e contribuiscono così alla sua raffinazione. Le scorie crude facilitano al contrario a pura perdita l'ossidazione di una parte del ferro per la tendenza che esse hanno a convertirsi in silicato neutro. Il silicato neutro non agisce esso stesso nè sul ferro, nè sul carbone della ghisa.

Le scorie crude si formano al principio della raffinazione, le scorie dolci si producono verso il fine di questa operazione.

Ecco alcune analisi di scorie crude:

	Skebo.	Dax.	Rybnick.
Silice	38,5	33,0	28,0
Protossido di ferro	44,5	61,2	61,2
Protossido di manganese.	11,0	1,3	6,7
Magnesia	0,0	1,9	2,4
Calce	3,1	0,0	0,9
Allumina	3,1	1,5	0,2
Potassa	0,0	0,2	tracce.
	100,2	99,1	99,4

Le scorie di Rybnick offrono un esempio di scorie crude ordinarie: l'ossigeno della silice vi è ad un di presso eguale all'ossigeno delle basi. In quelle di Dax e di Skebo, il rapporto si ravvicina dello stato di sesquisilicato.

Ecco ora alcune analisi di scorie dolci.

	Fretterville.	Rybnick.	Guerigny.
Silice	16,4	11,1	8,8
Protossido di ferro	79,0	84,3	84,0
Protossido di manganese.	0,6	2,8	2,5
Magnesia	0,0	1,0	1,0
Calce	3,0	0,1	2,2
Allumina	1,2	0,2	2,0
	100,2	99,4	100,5

Queste tre scorie corrispondono ad un di presso a dei silicati bibasici, tribasici e quadribasici.

È del resto evidente che le scorie sono miscugli di diversi silicati; ma esse hanno in generale una grande ten-

denza a cristallizzarsi, e forniscono allora dei silicati definiti.

Il signor Mitscherlich ha fatto l'analisi dei cristalli isolati che si separano spesso dalle scorie delle fucine durante il loro raffreddamento. Vi ha ritrovato:

Silice	31,16	1 at. silice	192	30,5
Protossido di ferro.	67,24	1 at. protossido	439	69,5
Magnesia	0,65			
			631	100,0
	99,05			

Si è dunque un silicato nentro di ferro.

1734. *Nontronite*. Si è un bisilicato di perossido di ferro con una piccola quantità di bisilicato di magnesia e di calce. Il signor Lanoue le ha scoperto nel dipartimento della Dordogna, circolo di Nontron. Trovasi negli ammassi di manganese che si escavano presso il villaggio di Saint-Pardoux. La nontronite vi è disseminata in araioni amorfi, ordinariamente assai piccoli, e di raro della grossezza di un pugno. Gli araioni si dividono in masse più piccole, irregolari e rivestite di una pellicola di perossido di manganese. Si è al signor Berthier che è dovuta la descrizione e l'analisi di questo minerale.

La nontronite è compatta, di color giallo paglia e di un bel giallo di canarino, un poco verdastro. La sua frattura è ineguale e appannata; è opaca, untuosa, assai tenera e della consistenza dell'argilla. L'unghia la segua facilmente, ma prende un bel pulimento collo strofinamento di un corpo duro. Essa non è magnetica, ma lo diviene colla calcinazione; il perossido di ferro, sotto l'influenza della silice, si converte in parte in protossido. La nontronite assorbe l'acqua senza stemperarsi e senza esalare l'odore argilloso. L'acido idroclorico la intacca debolmente. È formata di

Silice	44,0	= ossigeno	22,6	
Perossido di ferro.	29,0		8,9	
Allumina	3,6		1,7	} 11,4
Magnesia	2,1		0,8	
Acqua	18,7		16,8	
Argilla	1,2			
	98,6			

1735. *Silicato di perossido di ferro*. Secondo il signor Kobell, il silicato di ferro di Bodenmais sarebbe veramente

il silicato neutro di perossido di ferro. Contiene secondo lui

Silice	31,3	=	16,2	ossigeno.
Perossido di ferro.	50,9	=	15,6	id.
Acqua.	19,1	=	16,9	id.

101,3

Analisi delle sostanze ferrifere.

1736. Gli ossidi di ferro sono così diffusi nella natura, e si mostrano in tante combinazioni, sia come sostanza essenziale sia come miscuglio accidentale, che noi daremo molta estensione a questo articolo.

Il ferro si dosa sempre allo stato di perossido calcinato. Si è la sola combinazione di ferro che offre il carattere di stabilità necessario per una analisi esatta. Se durante la calcinazione, una parte del perossido si trovasse ridotto da qualche sostanza carbonosa, se ne vedrebbe pel suo color nero, e per la facilità di essere attratto dalla calamita. Per ricondurlo allo stato di perossido, basterebbe di aggiungere alla sostanza qualche goccia di acido nitrico e di calcinare di nuovo.

Il perossido di ferro è solubile nell'acido idroclorico e nell'acqua regia, quando non ha molta coesione. La calcinazione, lo stato cristallino gli fanno perdere la sua solubilità, ma gli viene restituita col riscaldarlo a rosso con un alcali come la potassa o la soda.

Non bisogna mai perdere di vista che le sostanze organiche decomponibili al fuoco si oppongono alla precipitazione del perossido di ferro cogli alcali. Laonde quando trattasi di una analisi complicata per la presenza di sostanze organiche, bisogna calcinare una parte del saggio prima di pronunciare sulla presenza o sulla assenza del ferro.

L'ammoniaca caustica è adoperata di preferenza agli altri alcali per separare il perossido di ferro dalle sue soluzioni; il carbonato d'ammoniaca viene esso pure adoperato. La soda, la potassa od i loro carbonati possono essere utili per la separazione del perossido di ferro, ma sono poco convenienti per le analisi. Se si formassero dei composti d'ossido di ferro e di questi alcali, la calcinazione non li distruggerebbe. Al contrario, calcinando il perossido di ferro unito a qualche traccia d'ammoniaca, questo gas viene volatilizzato o decomposto, e l'ossido di ferro rimane puro.

1737. Queste nozioni preliminari bastano per cogliere l'andamento da seguirsi in tutti i casi particolari di cui siamo per occuparci.

Gli ossidi di ferro si analizzano facilmente coll'idrogeno. Si è dimostrato più sopra quali processi convenga adoperare quando si voglia separare con precisione il protossido ed il perossido di ferro.

I cloruri, i bromuri, i joduri di ferro essendo solubili nell'acqua, si analizzano come i sali solubili di ferro. Se corrispondono al perossido, se ne precipita il ferro col mezzo di un eccesso di ammoniaca. Si raccoglie il precipitato che è un idrato di perossido di ferro. Si lava con cura e si calcina in un crogiuolo di platino o di porcellana. Si riuniscono le acque di lavatura, si concentrano, si saturano coll'acido nitrico e vi si versa un eccesso di nitrato d'argento. Si ottiene in tal modo il cloruro, il bromuro ed il joduro d'argento che fanno conoscere il peso del cloro, del bromo e dello jodo.

Quando le combinazioni corrispondono al protossido di ferro, si opera la precipitazione del ferro col mezzo dell'idrozolfato d'ammoniaca. Il protozolfuro ottenuto può essere convertito colla calcinazione e coll'azione dell'acido nitrico in perossido di ferro. Ma val sempre meglio quando sia possibile, di convertire il ferro in perossido coll'acido nitrico e precipitare quest'ultimo coll'ammoniaca operando come pel caso precedente.

1738. I zolfuri di ferro si possono analizzare tutti con facilità. Quelli che possono essere intaccati dall'acido zolforico debole, forniscono dell'idrogeno zolfurato puro o dei miscugli di idrogeno e di idrogeno zolfurato. Si esamina il gas colla potassa e la sua composizione ci dà quella del zolfuro da cui procede. Quando il zolfuro è inattaccabile coll'acido zolforico debole, si tratta coll'acqua regia come si è detto quando si parlò della pirite di ferro.

I sali di ferro formati cogli acidi dello zolfo debbono sempre esser ricondotti allo stato di sali solubili, essendo l'acido esso stesso convertito in acido zolforico. Se si tratta in fatti di un zolfato di ferro solubile, non si incontra alcuna difficoltà, poichè basta di far passare al bisogno il ferro allo stato di perossido col mezzo dell'acido nitrico. Si precipita questo perossido coll'ammoniaca e si dosa l'acido zolforico col mezzo dei sali di barite.

Se si tratta di un sotto sale insolubile di perossido di ferro, si fa bollire con una soluzione di carbonato di soda in eccesso, si filtra e si calcina il deposito che è un perossido di ferro puro. Il liquore filtrato essendo soprassa-

turato dall'acido, vi si versa del cloruro di bario in eccesso. Si potrebbe anche disciogliere il sotto sale nell'acido idroclorico, precipitarne il ferro coll'ammoniaca e l'acido zolforico coi sali di barite.

Pei zolfiti, gli ipozolfiti, bisogna ricorrere al cloro che converte ad un tempo il ferro in perossido e l'acido in acido zolforico. La reazione si opera sui sali disciolti o stemperati nell'acqua. Si precipita in seguito coll'ammoniaca e coi sali di barite.

1739. Gli acidi fosforico ed arsenico godono di una proprietà che rende l'analisi dei sali che formano col perossido di ferro difficile a farsi con processi analoghi ai già indicati. Il fosfato e l'arsenato di questa base si disciolgono negli acidi e vengono precipitati in seguito senza alterazione dagli alcali. Bisogna dunque ricorrere ad un metodo tale che il ferro si trovi ricondotto ad uno stato di combinazione che lo renda incapace di unirsi cogli acidi; questo ottiensì facilmente coll'idrozolfato di ammoniaca. Il ferro si trasforma in zolfuro insolubile; l'arsenico in zolfuro solubile nell'idrozolfato d'ammoniaca e l'acido fosforico diviene libero. Incominciando in tal modo, l'analisi può essere ultimata senza difficoltà. Il sale da analizzarsi è messo in contatto con un eccesso di idrozolfato d'ammoniaca sciolto nell'acqua per un giorno. Si filtra e si lava il zolfuro con acqua contenente un poco d'idrozolfato d'ammoniaca. Il zolfuro di ferro ottenuto deve essere analizzato coll'acqua regia. Quando si opera sopra un arseniato, si precipita il zolfuro d'arsenico dalla sua soluzione col mezzo dell'acido idroclorico e lo si analizza. Quando si opera sopra un fosfato, si tratta il liquore che contiene l'acido fosforico e l'eccesso di idrozolfato di ammoniaca coll'acido nitrico per distruggere l'idrogeno solfurato. Si satura in seguito il liquido e vi si versa dell'acetato di piombo. Si ottiene così del fosfato di piombo.

Col mezzo dell'acido nitrico o dell'acqua regia bollente si convertono d'altronde i fosfuri e gli arseniuri ed i zolfiti, ipofosfiti od arseniti in fosfati od arseniati di perossido di ferro.

1740. Si è descritto bastantemente a lungo tutto ciò che ha relazione all'analisi delle combinazioni del carbonio e del ferro perchè non sia più necessario di ritornarvi sopra.

Le combinazioni di boro e di ferro, quelle dell'acido borico cogli ossidi di ferro sono facili ad analizzarsi coi processi in uso per le analisi delle combinazioni del silicio o della silice.

I composti di silicio e di ferro debbono per l'analisi

essere convertiti in silice ed in perossido di ferro. Si trattano in fatti coll'acido nitrico o coll'acqua regia. Il residuo si analizza come un silicato intaccabile dagli acidi.

1741. I silicati di ferro si dividono in due classi per l'analisi: i silicati intaccabili dagli acidi, ed i silicati che vengono incompletamente intaccati o che non lo sono affatto. Noi incominceremo a trattare dei primi.

Quando i silicati sono intaccati dagli acidi, si trattano coll'acido idroclorico bollente, e se il ferro vi si ritrova allo stato di protossido, si adopera l'acqua regia bollente. Si evapora il liquore a secco, si inaffia d'acido idroclorico concentrato, ed a capo di alcune ore si stempera la sostanza nell'acqua e si filtra. La silice rimane pure sul filtro. Si rinviscono le acque di lavatura e si soprassaturano coll'ammoniaca; il perossido di ferro si ottiene come all'ordinario, e serve a calcolare la proporzione di perossido che esisteva nel silicato se questo era a base di protossido.

Quando i silicati sono intaccabili dagli acidi, si fondono in un crocinolo di platino con cinque o sei volte il loro peso di carbonato di soda. Si tratta il residuo coll'acido idroclorico in eccesso e si evapora a siccità. Si riprende in seguito coll'acqua, usando le precauzioni indicate.

L'evaporazione a secco ha per oggetto di rendere la silice insolubile nell'acqua. L'acido idroclorico che si aggiunge in seguito è destinato a riformare il percloruro di ferro che si sarebbe decomposto durante l'evaporazione.

I miscugli di silice e d'ossido di ferro che si incontrano in natura si analizzano nell'egual modo. Si distinguono dai silicati per ciò che l'ossido di ferro vi è quasi sempre intaccabile dagli acidi e che la silice residua si presenta allo stato polveroso e sabbioso, mentre la silice separata dai silicati si presenta sempre allo stato di gelatina.

1742. Il ferro ed i metalli della prima sezione sono facili a separarsi. Si può sempre, se si tratta di leghe, trasformare il ferro in perossido e gli altri metalli in protossidi col mezzo dell'acqua regia. Se si tratta di soluzioni saline, si può procedere immediatamente all'analisi. Questa non esige che poche precauzioni. Si diluisce la soluzione con acqua in discreta quantità; si versa nel liquore un eccesso di bicarbonato d'ammoniaca e si raccoglie l'idrato di perossido di ferro. Se si ha della potassa, della soda o della litina col ferro, si fa evaporare il liquore filtrato, si aggiunge dell'acido zolforico al residuo e si riscalda a rosso. Il peso dei zolfati residui indica quello delle basi e dei metalli che accompagnavano il ferro.

Nel caso in cui si avesse in vece del borio, dello stronzio e del calcio da dosarsi, l'operazione è ancora più semplice. Il ferro una volta separato, si satura esattamente il liquore e vi si versa uno zolfato, se è la barite che fa parte del miscuglio; un ossalato se è della calce che si vuole dosare; finalmente, se si ha della stronziana, si aggiunge un carbonato alcalino. Il zolfato di barite si pesa calcinato. L'ossalato di calce deve pure essere calcinato ed indi col mezzo di un poco d'acido zolforico, si trasforma la calce in zolfato. Si fa altrettanto pel carbonato di stronziana.

1743. Tra i metalli della seconda sezione, si è l'alluminio che si incontra il più delle volte col ferro. Ve ne è qualche volta, come si è veduto, nell'acciajo. Ma si è specialmente allo stato d'ossido che questi due metalli formano dei miscugli numerosi ed importanti. È ben raro che le miniere di ferro non contengano dell'allumina. La separazione di questi due corpi è facile. Riposa sulla solubilità dell'allumina nella potassa e sulla insolubilità del perossido di ferro nello stesso agente. Le leghe di ferro e d'alluminio debbono essere disciolte nell'acqua regia. Gli ossidi debbono esserlo nell'acqua regia o nell'acido idroclorico, quando vi sono solubili. Nel caso contrario si riscalda da prima la sostanza a rosso con cinque o sei volte il suo peso di carbonato di soda e si discioglie in seguito il tutto nell'acido idroclorico.

In ogni caso si ha dunque del percloruro di ferro e del cloruro d'alluminio che si decompone con un eccesso di ammoniaca. L'allumina ed il perossido di ferro sono messi in libertà. Si lava il precipitato con diligenza. Si fa bollire ancora umido con una soluzione di potassa caustica che discioglie l'allumina; si diluisce con acqua e si decanta. Si diluisce con acqua una seconda volta, ma allora si raccoglie l'ossido di ferro sopra un filtro. Il liquore caricato d'allumina deve essere soprassaturato coll'acido idroclorico, indi precipitato coll'ammoniaca; l'allumina pura si depone. Si raccoglie sopra un filtro e si lava con molta cura, poichè il lavarla è cosa difficile e penosa. Finalmente si abbraccia il filtro e si pesa l'allumina calcinata.

1744. Riunendo questi diversi processi è facile di vedere quale è l'andamento che convien seguire nelle analisi dei minerali di ferro, supponendoli formati di ossido di ferro, di silice, d'allumina, di calce e di magnesia, come accade il più delle volte.

Se i minerali possono essere intaccati dagli acidi, si può farli bollire con un eccesso di acido acetico ed evaporare

a secco. Il residuo viene ripreso coll'acqua; la soluzione contiene dell'acetato di calce e dell'acetato di magnesia. Se ne precipita la calce con un ossalato e la magnesia colla potassa.

Si riprende coll'acqua regia, il minerale di ferro privato della calce e della magnesia. Si discioglie così il perossido di ferro e l'allumina che si separa colla potassa come si è detto. Finalmente il residuo che consta principalmente di argilla domanda un attento esame. In fatti, può contenere ad un tempo della silice in gelatina e della silice sabbiosa. La silice in gelatina proviene da un silicato; l'altra era semplicemente mescolata nel minerale. Si possono separare facilmente queste due sostanze con una soluzione di potassa. La silice gelatinosa, si discioglie; l'altra rimane inattaccata. Si può conoscere con questo saggio, se il minerale contiene della silice combinata e determinarne la quantità.

Questo modo d'analisi è molto istruttivo, perchè fa conoscere la natura delle combinazioni nelle quali trovansi le diverse sostanze che fanno parte del minerale. Ma quando si tratta di valutare esattamente la loro quantità, è più semplice di ricorrere al processo seguente che conviene d'altronde per l'analisi di molte sostanze minerali.

1745. Ridotto in polvere il minerale e mescolato esattamente con cinque o sei volte il suo peso di carbonato di soda, si riscalda il tutto per un'ora in un crociuolo di platino. Si pone il crociuolo in una larga capsula e vi si versa dell'acqua, indi dell'acido idroclorico puro. La massa viene intaccata con effervescenza e quando questa si ferma, si aggiungono nuove dosi di acido. Terminata la soluzione, si lava il crociuolo ed il suo coperchio, e si evaporano i liquori riuniti a sechezza. Verso la fine della evaporazione, bisogna rimascolare continuamente la materia per evitare dei sussulti che ne farebbero perdere una parte. Si ritira la capsula dal fuoco, si bagna con acido idroclorico e si abbandona a se stessa per qualche ora.

Si stempera allora la materia nell'acqua e si getta il liquore sul filtro. La silice vi si raccoglie. Si lava con diligenza, si fa asciugare il filtro, e lo si abbrucia in un crociuolo di platino. Il residuo pesato dà la quantità precisa di silice, quando siasi sottratte le ceneri del filtro.

Il liquore filtrato e soprassaturato coll'ammoniaca o meglio col bi-carbonato d'ammoniaca, fornisce un precipitato d'allumina e di perossido di ferro che si separa colla potassa. Se il minerale contenesse del manganese si ritroverebbe coll'ossido di ferro. Il miscuglio può essere analizzato coi processi indicati altrove.

Il nuovo liquore contiene un eccesso d'ammoniaca o di bi-carbonato d'ammoniaca. Si neutralizza coll'acido nitrico e se ne precipita la calce coll'ossalato d'ammoniaca. Si raccoglie l'ossalato di calce sopra un filtro.

Finalmente si rende il nuovo liquore alcalino col mezzo di un poco d'ammoniaca e se ne precipita la magnesia col fosfato di soda. Si raccoglie il fosfato ammoniaco-magnesiano sopra un filtro; si fa essiccare, si calcina e si pesa.

In generale quando si vuole operare con estrema precisione, bisogna ricercare la silice in diversi dei precipitati ottenuti. Quantunque poco solubile, questa sostanza rimane in quantità notevole nell'acqua ed accompagna questi precipitati. Ma queste parti di silice sono sempre molto limitate e possono essere trascurate nelle analisi ordinarie.

1746. Per completare questo compendio, rimangono da esaminarsi i miscugli d'ossidi di ferro e di manganese; poichè le leghe di questi due metalli venendo ipaccate dagli acidi, la loro analisi rientra in quelle dei sali formati dai loro ossidi.

Quando una miniera di ferro contiene del manganese, si riconosce sempre col mezzo della calcinazione cogli alcali. In fatti la massa calcinata contiene del manganese che la colora in verde. La soluzione fatta col mezzo dell'acido idroclorico acquista una tinta rosea. Questi due segni dinotano la presenza del manganese.

Si conoscono diversi processi che rendono facile la separazione degli ossidi di ferro e di manganese.

Quello che si adopera il più delle volte parte dal principio che i due ossidi siano disciolti nell'acido idroclorico; il ferro essendo allo stato di perossido ed il manganese allo stato di protossido. Si può realizzare facilmente questa condizione. In fatti se si fa bollire il liquore con un poco d'acido nitrico, il ferro si perossida. Se si teme che il manganese non si sia egualmente perossidato, si aggiunge un poco di zucchero, si fa bollire di nuovo ed il manganese solo ripassa allo stato di protossido.

Disposto in tal modo il liquore, si diluisce con molta acqua e si neutralizza esattamente col carbonato d'ammoniaca od anche col carbonato di potassa o di soda. Bisogna agitare sempre il liquore, versare il carbonato goccia a goccia e fermarsi tosto che la neutralizzazione è perfetta. A capo di qualche tempo, il liquore si intorbidisce e tutto il perossido di ferro si deponesse allo stato di idrato. Si può facilitare la precipitazione col far bollire il liquore: allora ha luogo immediatamente.

Non si è pur anche esaminato con attenzione, ciò che si passa in questa singolare reazione. È certo che il liquore ben saturato si carica di colore e conserva la sua limpidezza. Dopo qualche tempo però, tutto il ferro si depone. Si formerebbe forse un bi-carbonato efimero che perderebbe in seguito il suo acido carbonico? Si forma forse qualche sale doppio di ferro basico, solubile e decomponibile spontaneamente come l'allume di ferro ad eccesso di base? Io non so se siasi per anche operato per decidere questa questione. Checchè ne sia il processo è molto esatto.

È utile di far osservare che se il liquore conteneva degli acidi fissi, come gli acidi fosforico ed arsenico, il precipitato sarebbe un sotto-fosfato od un sotto-arseniato di ferro indecomponibile al fuoco. È probabile che il precipitato così prodotto sia d'ordinario un sotto-sale. Ma quando l'acido è volatile, questa circostanza non ha sinistri effetti. Nel caso contrario, bisogna analizzare il precipitato coi mezzi opportuni.

1747. Il signor Berthier ha fatto uso per separare questi due metalli di un processo immaginato da Tassaert che se n'è servito in una circostanza analoga. Riposa esso sulla proprietà che hanno certi acetati di perdere il loro acido coll'evaporazione. L'acetato di perossido di ferro è in questo caso; l'acetato di protossido di manganese può al contrario venire evaporato senza alterazione. I due metalli essendo disciolti nell'acido idroclorico ed il liquore essendo stato portato all'ebollizione, vi si aggiunge al bisogno dell'acido nitrico per perossidare il ferro. Si precipitano in seguito i due ossidi col mezzo del carbonato di soda aggiunto in eccesso. Il deposito lavato essendo disciolto nell'acido acetico, si fa evaporare il liquore a seccò. Si riprende il residuo coll'acqua che discioglie l'acetato di manganese: Il perossido di ferro rimane.

Accade spesso che al primo momento la separazione non è netta; ma allora si fa evaporare di nuovo e si riprende ancora il residuo coll'acqua. Se restassero ancora delle tracce di ferro nel liquore, si potrebbe ricorrere al processo seguente.

1748. Questo è appoggiato alla proprietà che hanno il succinate ed il benzoato di ammoniaca di precipitare i sali di perossido di ferro e di non agire su quelli di protossido di manganese. Quando si versa un lieve eccesso di succinate o di benzoato di ammoniaca in una soluzione ben neutra di questi due metalli, si forma dunque un precipitato giallo che consta di benzoato o di succinate di ferro. Tutto il manganese rimane nel liquore.

Questo processo è il più esatto di tutti. È quello che si adopera generalmente in Germania per le analisi. Si preferisce il succinate al benzoato. Per riescire, bisogna che i liquori siano ben neutri, poichè il succinate ed il benzoato di ferro si disciolgono negli acidi. Per questo motivo ed anche per economia, si incomincia sempre la precipitazione col mezzo dell'ammoniaca aggiunta goccia a goccia, avendo cura di ben agitare il liquore. Il perossido di ferro essendo il più debole delle due basi si precipita pel primo. Quando si è separata così la maggior parte del ferro, si termina la separazione col mezzo del benzoato o del succinate d'ammoniaca. È utile anche di non aggiungere che la dose esatta di succinate o di benzoato di ammoniaca od almeno di oltrepassarla appena.

Non si può dosare il ferro allo stato di succinate e di benzoato. Questi sali si decompongono colle lavature e sono per conseguenza molto variabili. Ma calcinandoli all'aria, e riscaldando l'ossido che rimane con un poco d'acido nitrico, si ottiene del perossido di ferro.

Per le operazioni nelle quali si trattano dei prodotti che si vogliono depurare un poco in grande il primo metodo è il solo che possa adoperarsi. In mani esercitate, può dare dei risultamenti analitici esatti. Ma non si riesce bene che con un poco di abitudine.

In tutti i casi, dopo di avere separato il ferro, si precipita il manganese col mezzo dell'idrozolfato di ammoniaca. Si raccoglie il zolfuro idrato che si depone, si lava, si calcina con diligenza e si pesa l'ossido che resta per residuo. Questo è il deutossido di manganese.

1749. L'analisi delle miniere di ferro può farsi in via secca e spesso si ricorre a questo mezzo. Un esempio farà comprendere il metodo generale che si applica a questo genere di operazioni. Si prende un minerale talmente composto che la silice, l'allumina e la calce che ne fanno parte possano dare origine ad un composto fusibile e neutro. La sostanza potrà fondersi ad una temperatura convenientemente elevata, e non conterrà ossido di ferro. Questo sarà dunque ridotto, quando si operi in un crociuolo brascato e si convertirà in ghisa. Si avrà in tal modo un bottone di ghisa ed una scorie vetrosa facile a separarsi, e senza aderenza colla brascia stessa. Si potrà dunque pesarlo.

Il saggio non presenta alcuna difficoltà. Si adopera un crociuolo refrattario, si riempie con carbone in polvere umettato con colla rara d'amido; si calca fortemente il miscuglio e si lascia essiccare. Si escava in seguito nella

brasca una cavità conveniente per mettervi il minerale. Questo deve essere ridotto in polvere e riscaldato a rosso per espellerne l'acqua e l'acido carbonico. Se ne prendono dieci o venti granne che si comprimono fortemente nella cavità. Si versa al di sopra del carbone in polvere per riempire il resto della cavità, si adatta il coperchio e si luta con luto magro.

Dopo di aver posto il crociuolo sopra una formagella di terra refrattaria in una buona fucina, si riscalda a rosso per tre quarti d'ora ed a bianco per un'ora e mezzo. Si estraie in seguito la massa formata dal bottone di ghisa e dalle scorie. Giova di assicurarsi che la brusca non contenga dei granelli di ghisa. A questo scopo la si stempera nell'acqua e si decanta. Il carbone viene trasportato via ed il ferro rimane al fondo, e si estraie col mezzo di una calamita. Qualche volta la scorie ne contiene anch'essa qualche globetto che si isola collo stesso processo.

Il peso del minerale confrontato con quello del bottone e della scorie fa conoscere la perdita dovuta allo sviluppo dell'ossigeno dell'ossido di ferro. Il peso della ghisa indica quello del ferro. Queste due quantità debbono corrispondere colla composizione nota del perossido di ferro.

Ammettiamo ora che il minerale che si vuole trattare non contenga calce, una soltanto della silice e della allumina o piuttosto dell'argilla, ecco la via da tenersi. Si calcina il minerale, se ne prendono dieci o quindici gramine e si tratta coll'acqua regia bollente. L'argilla rimane, e si pesa. Bisogna aggiugnere allora al minerale per l'assaggio in via secca, una quantità di marmo pesto, eguale a tre quarti del peso dell'argilla che contiene. Dopo di aver ben formato il miscuglio si tratta la sostanza come nel caso precedente. Nel calcolo però si tiene conto dell'acido carbonico del carbonato di calce che si sviluppa coll'ossigeno dell'ossido di ferro.

Può accadere, ma il caso è raro, che l'argilla sia troppo alluminosa. Allora si aggiunge ad un tempo della silice e della calce o meglio un silicato preparato da prima con sei parti di marmo, quattro di silice ed una d'allumina.

Nello stesso modo quando si incontrano dei minerali che mancano di allumina, vi si aggiunge una quantità conveniente di silicato di allumina e di calce preparato con due parti di marmo, quattro di silice e due d'allumina.

Finalmente quando si opera sopra ossidi puri, o quasi puri, vi si aggiunge almeno il loro proprio peso di silicato di allumina e di calce preparato da prima, il quale vien formato con tre parti di silice, due d'allumina e due di carbonato di calce.

CAPITOLO TERZO.

STAGNO. COMPOSTI BINARJ E SALINI DI QUESTO METALLO.

1750. **L**o stagno è uno dei metalli noti sino dai tempi i più antichi: ciò che si spiega facilmente per la natura delle sue miniere, che sono in generale composte di perossido puro, facilmente riducibile col mezzo del carbone e di una temperatura poco elevata. Lo stagno era designato col nome di *Jupiter* dagli antichi chimici, che ne hanno fatto uno studio diligente e che hanno scoperto i suoi composti i più curiosi e le sue reazioni le più importanti. Per le sue proprietà chimiche lo stagno si avvicina singolarmente al titano, da cui differisce del resto assai, quando sono entrambi allo stato di purzza. Tutte le combinazioni dello stagno sono isomorfe colle combinazioni corrispondenti di titano.

Questo è un metallo più bianco dell'argento, ma il cui riflesso ha qualche tendenza al giallastro; ed in fatti, quando si distrugge la luce bianca che la sua superficie riflette in grande quantità, lo stagno presenta una tinta gialla di ottone. Questo metallo ha sempre un poco di odore e di sapore; ma quando viene strofinato fortemente questo carattere si aumenta, e diviene allora assai deciso. La sua densità è eguale 7,291 secondo Brisson e Kupfer; diviene eguale a 7,299 secondo Brisson quando è laminato. È molto malleabile e può ridursi in lamine assai sottili sotto il martello. È molto tenace e non passa bene alla trafilatura. È molliissimo e non elastico.

Fonde a 267.° secondo Gnyton-Morveau, a 219.° secondo Lampadius ed a 228.° secondo Crighton. Quest'ultima cifra è la più esatta. Riscaldato in vasi chiusi, sembra assolutamente fisso; ma sembra capace di fornire qualche vapore in una corrente di gas.

Con un raffreddamento moderato, lo stagno si cristallizza in romboidi, che si possono mettere a scoperto versando fuori la parte di metallo ancor liquida, come si fa pel bismuto. Quando si piega una verga di stagno si ode un *cricchio* chiamato *cricchio dello stagno*; questo rumore è tanto più sensibile quanto meglio il metallo è cristallizzato oppure quanto più è puro. Si è ancora la cristallizzazione dello stagno alla superficie delle foglie di latta che produce

il *marezzato metallico*. Si mettono allo scoperto i suoi cristalli sciogliendo con un acido i più piccoli cristalli che occupano la superficie della foglia. Proust, che ha osservato per primo questa azione degli acidi sullo stagno, si è assicurato che la presenza di alcuni centesimi di piombo basta per distruggere nello stagno la proprietà di marazzarsi, o, ciò che vale lo stesso, quella di formare dei piccoli nodi cristallini di una estensione alquanto notevole.

Lo stagno del commercio può contenere molti metalli, cioè l'arsenico, l'antimonio, il bismuto, il rame, il ferro, il piombo e lo zinco. La sua densità è un poco maggiore di quella dello stagno puro.

Impiegavasi altre volte in medicina lo stagno in polvere. Questo metallo, essendo assai duttile, non può polverizzarsi nei mortai; ma con un artificio assai semplice, si giunge a ridurlo in polvere fina. Si fa fondere lo stagno e si cola in una scattola da saponi e si agita vivamente sino a che sia freddo. Si mette la polvere nell'acqua e per decantazione, si raccolgono le parti le più fine.

Nell'India, si adopera questa polvere di stagno nella pittura per imitare la doratura e l'argentatura. A questo effetto la si mescola con del visco fuso e si macina il miscuglio sopra un porfido per qualche tempo.

Per servirsi di questa composizione, bisogna che essa abbia la consistenza di una crema leggera; ed allora si applica con un pennello come la pittura ordinaria. Quando è secca ha l'aspetto del colore comune *verde d'acqua*; ma imbornita con un'agata, perde questa tinta e rassomiglia ad uno strato uniforme e splendente di stagno pulito. Coperta in seguito di una vernice bianca o colorata in giallo la composizione offre l'aspetto dell'argento e dell'oro.

Questa composizione viene applicata particolarmente sugli oggetti di ferro; acquista un bel polimento quando lo stagno è ben preparato; ma quando vi si incontrano dei grani di stagno troppo grossi, il brunitojo agisce male, e quando la dose del visco è troppo debole, la materia si grana. Gli oggetti dipinti in questa maniera resistono benissimo all'azione dell'aria.

1751. Lo stagno è capace di due gradi di ossidazione. Il protossido fa le funzioni di base debole, e il perossido quelle d'acido debole. Alla temperatura ordinaria lo stagno si altera poco all'aria; riscaldato fortemente, si ossida con celerità, e si forma del protossido sinchè lo stagno non è interamente abbruciato; quando tutto lo stagno è scomparso il protossido si converte in perossido, se si prolunga bastantemente l'esperienza.

Lo stagno non opera la decomposizione dell'acqua che a calor rosso, e si converte in perossido. Decompone l'acqua anche col sussidio di alcuni acidi; vi è allora sviluppo d'idrogeno e formazione di protossido. L'idrogeno che si sviluppa diffonde un odore particolare dovuto almeno in parte alla presenza di un poco d'idrogeno arsenicato. L'acido nitrico agisce in diversi modi sopra lo stagno, secondo la sua concentrazione. Debole ed alla temperatura ordinaria, discioglie lo stagno e forma dei nitrati di protossido e di perossido. Quando l'acido è concentrato, non si forma che del perossido. D'ordinario si sviluppa del deossido d'azoto, del protossido d'azoto o dell'azoto; ma sempre l'acqua è decomposta nello stesso tempo dell'acido. Non si sviluppa gas idrogeno e si forma dell'ammoniaca che rimane in soluzione. L'acido zolfurico diluito ha poca azione sullo stagno; concentrato non agisce che col sussidio del calore; si decompone in parte e forma del solfato di deossido. L'acido zolfuroso liquido forma collo stagno dell'ipozolfito di protossido. L'acido idroclorico lo discioglie; a caldo la soluzione si opera rapidamente, e si forma un protocloruro. L'acqua regia è un solvente energico dello stagno che essa tende a trasformare in bichloruro. I risultati della reazione sono assai variabili. Se l'acido idroclorico domina, non si hanno che dei cloruri, se l'acido nitrico domina, si hanno dei cloruri e del perossido. L'acido fosforico e l'acido arsenico vengono decomposti dallo stagno. Gli acidi vegetabili hanno poca azione su di esso.

Gli alcali determinano l'ossidazione dello stagno per la tendenza che hanno di unirsi al perossido. Se l'azione ha luogo in contatto dell'aria, l'ossigeno di questa è assorbito. Se è garantita da questo contatto, si ottiene dell'idrogeno fornito dall'acqua della soluzione. I sali ossidanti lo attaccano con energia. Il nitrato di rame messo in contatto con una foglia di stagno alla temperatura ordinaria, l'ossida sì vivamente che vi è sviluppo di luce. Si mette il nitrato in polvere sulla foglia di stagno; si ometta, si ripiega la foglia al di sopra, ed all'istante la reazione ha luogo. L'idroclorato di ammoniaca viene decomposto dallo stagno col sussidio del calore. Questa notevole reazione, osservata da Pronst, viene accompagnata da uno sviluppo d'idrogeno e d'ammoniaca. È evidente che lo stagno si trasforma in protocloruro che si unisce ad una parte d'idroclorato di ammoniaca non decomposto.

Lo stagno riduce molti ossidi, come quelli di rame, d'argento e di bismuto.

Gli ossidi di stagno sono facilmente riducibili dal car-

bene e dall'idrogeno. Quando questi ossidi sono disciolti dagli acidi, lo zinco, il piombo ed il ferro li riducono facendo precipitare lo stagno metallico della soluzione. A secco, il ferro decompone il deutossido ad una temperatura poco elevata.

Protossido di stagno.

175a. Il protossido di stagno è una polvere di un grigio più o men carico, insolubile ed insipido. La sua densità è eguale a 6,66. È molto combustibile, poichè, riscaldato all'aria, ne assorbe l'ossigeno abbruciando come l'esca.

È formato di :

1 at. stagno	735,29	oppure	88,06
1 at. ossigeno	100,00		11,94
	835,29		100,00

La potassa e la soda lo disciolgono facilmente. La soluzione abbandonata a se stessa per dodici o quindici giorni, lascia deporre, secondo Proust, dello stagno metallico cristallino, e rimane dello stannato di potassa nel liquido. Gli acidi disciolgono il protossido di stagno, ma intaccano più facilmente il suo idrato. Si ottiene puro decomponendo questo idrato col sussidio di un calor rosso.

L'idrato di protossido è bianco; essiccato, si conserva bene all'aria, e ne assorbe al contrario facilmente l'ossigeno quando è umido.

Si ottiene l'idrato di protossido di stagno, decomponendo il protocloruro col mezzo del carbonato di potassa o di soda. L'acido carbonico si sviluppa e l'idrato di protossido si precipita. Si può essiccarlo a 80.° senza alterarlo; ma a 100.° si decompone. Riscaldandolo a rosso in un'atmosfera di acido carbonico, si converte in protossido puro.

Acido stannico. Deutossido o perossido di stagno.

1753. Il deutossido di stagno puro e calcinato è bianco. Il suo colore è qualche volta leggermente giallastro o più carico, anche a freddo, ma allora contiene del perossido di ferro. Quando si riscalda il perossido di stagno, il suo colore si carica molto; passa dal bianco al giallo, indi al bruno molto intenso; ma col raffreddamento riprende la

tinta bianca debole che gli è propria. È infusibile; la sua densità è eguale a 6,78 oppure 6,9, secondo P. Boulay.

Il perossido di stagno si combina facilmente colle basi e fa le funzioni di acido; si combina difficilmente cogli acidi, specialmente quando è stato calcinato. Può sempre combinarsi per via secca cogli alcali.

Il perossido di stagno deve essere posto nel rango degli acidi deboli. Contiene

1 at. stagno	735,29	oppure	78,62
2 at. ossigeno	200,00		27,38
	935,29		106,00

Si ottiene col calcinare lo stagno in contatto dell'aria. Prende allora il nome di *potée di stagno*. Per avere dell'ossido più puro, si riscalda a rosso un miscuglio di amalgama di stagno e di perossido di mercurio. Tutto il mercurio si sviluppa e l'acido stannico resta puro.

Si ottiene ancora col decomporre col calore l'acido stannico idrato. Questo idrato che si forma in un grande numero di circostanze, contiene

1 at. acido stannico.	935	oppure	89,3
2 at. acqua	112		10,7
	1047		100,0

Questo idrato è bianco e facilmente decomponibile col calore.

Si ottiene col trattare lo stagno con un eccesso di acido nitrico diluito e col far evaporare; si forma un deposito bianco granuloso. Questo è l'idrato, che, essendo essiccato, perde la sua acqua e dà il dentossido. Si ottiene ancora col far precipitare il bicloruro di stagno coll'ammoniaca o col carbonato di soda in eccesso; ma i due processi forniscono degli ossidi dotati di proprietà ben diverse che il signor Berzelius ha esaminato con molta cura; gettano molta luce sopra punti importantissimi della storia chimica dello stagno e sulla preparazione delle soluzioni di stagno in uso nella tintura.

1754. L'ossido formato dall'acido nitrico, ben lavato, ma non calcinato, si combina coll'acido zolforico senza disciogliersi. È insolubile nell'acido nitrico. L'acido idroclorico vi si combina, diviene giallo, ma ne discioglie poco. Questo acido forma però un cloruro solubile nell'a-

cqua, ma la soluzione si intorbida coll'ebollizione. L'acido idroclorico precipita questo cloruro dalla sua soluzione acquosa; la lavatura gli rende la proprietà di disciogliersi nell'acqua pura, ma ne è sempre precipitato da un eccesso di acido. Distillando su quest'ossido dell'acido idroclorico concentrato, viene condotto allo stesso stato del seguente. Si ottiene lo stesso risultamento se si riscalda con un alcali, e se si decompone lo stannato con un eccesso di acido idroclorico.

L'ossido ottenuto coll'ammoniaca si discioglie facilmente nell'acido nitrico; ma la soluzione si intorbida a 50.° Ciò non ostante non si intorbida più tanto facilmente col calore quando contiene del nitrato di ammoniaca. Quando viene abbandonato a sè stessa, si intorbida dopo qualche tempo alla temperatura ordinaria; ma la presenza del nitrato d'ammoniaca previene ancor essa questo effetto. Quest'ossido si discioglie nell'acido idroclorico; la soluzione non si intorbida col calore; la presenza di un eccesso d'acido non vi produce alcun precipitato.

1755. Lo stagno non si incontra in natura che allo stato di perossido, e di zolfuro doppio di stagno e di rame. I minerali di perossido di stagno non s'incontrano che nei terreni primitivi; trovansi ora in filoni od in amassi, ora disseminati nelle rocce; si è incontrato questo minerale in Inghilterra, nelle Indie, in Sassonia ed in Boemia. Al Messico si escava del perossido purissimo; si trova nei terreni di alluvione. I minerali dell'Indie sono della stessa natura. La Francia possiede del minerale di stagno, ma non è escavabile; si è osservato a Piriac in Bretagna, lo stagno di alluvione sulle spiagge del mare. Nei Dipartimenti della Alta-Vienna si sono scoperte diverse giaciture di questo minerale in filoni.

L'ossido di stagno si trova associato cogli arsenio-zolfuri di ferro e di rame, col tungsteno col molibdeno zolfurato, colle piriti di ferro e di rame.

È d'un bruno rosso verdastro; ha spesso lo stesso aspetto del rutilo o deutossido di titanio, col quale è isomorfo. Il più delle volte è opaco; ma qualche volta è trasparente. Puro sarebbe privo di colore, ma è sempre colorato da un poco di ferro che vi si trova mescolato allo stato di perossido. La potassa caustica riscaldata a rosso con questo ossido lo trasforma in stannate di potassa solubile nell'acqua. È inattaccabile dagli acidi; ciò che permette di separarne le sostanze che l'accompagnano e che possono essere disciolte da questi agenti.

Ecco l'analisi di alcune varietà d'ossido di stagno:

	D'Altena in Cor- novaglia (1).	Schlacken- wald in Bo- emia (2).	Del Messico (3).	Stagno lignifor- me (4).	Di Fimbo (5).
Ossido di stagno	99,00	99,5	95,0	91	93,6
Id. di ferro . . .	0,25	0,5	5,0	9	1,4
Id. di manganese	0,00	0,0	0,0	0	0,8
Silice	0,75	0,0	0,0	0	0,0
Ossido di tantalio	0,00	0,0	0,0	0	2,4
	100,00	100,0	100,0	100	98,2

Protocloruro di stagno.

1756. Lo stagno, trattato coll'acido idroclorico bollente, decompone questo acido e si trasforma in protocloruro sviluppando dell'idrogeno molto puzzolente. Il liquore concentrato dà dei cristalli in belli aghi che contengono dell'acqua di cristallizzazione. Riscaldati in vasi chiusi, perdono la loro acqua di cristallizzazione e si convertono in protocloruro secco per la maggior parte; ma vi è sempre un poco di acqua e di cloruro che si decompongono; e si produce del gas idroclorico e del perossido di stagno in piccola quantità. Quasi tutto il cloruro si volatilizza senza alterazione, se si riscalda la storta sino a rosso nascente.

Questo possiede un sapore stiptico; è fusibile e solubile nell'acqua. Ciò non ostante la soluzione non si effettua bene che col sussidio di un eccesso d'acido idroclorico, ciò che indica l'esistenza di un idroclorato di cloruro che si confonde spesso col cloruro semplice. Berthollet si è assicurato che l'acqua decompone il protocloruro di stagno. Si forma un idroclorato di cloruro che rimane disciolto; si depone una sostanza bianca giallastra che è composta di protocloruro e di perossido di stagno. Questo deposito può disciogliersi nell'acido idroclorico e trasformarsi così in idroclorato di cloruro. Assorbe rapidissimamente l'ossigeno dell'aria, quando è umido, e dà così origine a del bicloruro di stagno e ad un composto insolubile di bicloruro e di perossido di stagno. L'azione è così pronta che se si tenta di sciogliere il protocloruro di stagno nell'acqua aerata, il liquore si intorbida nello stesso istante. Il protocloruro di stagno deve essere conservato garantito dal contatto dell'aria in conseguenza di questa proprietà.

Il protocloruro di stagno può cristallizzarsi in ottaedri

(1) Klaproth. — (2) Descotils. — (3) Vauquelin. — (4) Berzélius.

molto voluminosi; ma, nel commercio si trova in piccoli agghi. Per ottenerlo sotto questa forma si concentrano le soluzioni in modo che si rappigliano quasi in massa col raffreddamento; ciò che rende la cristallizzazione confusa. Il suo odore è caratteristico, tanto è pronunciato; viene paragonato a quello del pesce; è sommanente tenace.

Il protocloruro di stagno è noto nel commercio sotto il nome di *sale di stagno*. Nella tintura se ne fa uso come mordente pei colori violacei, di cui accresce molto lo splendore. È indispensabile per la preparazione della porpora del Cassio.

Questo composto è formato di

1 at. stagno	735	oppure	62,5
2 at. cloro	442		37,5
	1177		100,0

Questo composto assorbe facilmente il cloro ed è tosto trasformato in bichloruro. Grande numero di corpi lo fanno passare allo stato di bichloruro e di deutoossido col semplice contatto o col sussidio del calore. Si è in tal modo per esempio, che i sali di perossido di ferro vengono ricondotti allo stato di sali di protossido quando vengono posti in contatto colla soluzione di protocloruro di stagno. Trasforma i sali azzurri di rame in protocloruro di rame; riconduce gli ossidi, i cloruri, i sali e quasi tutti i composti di mercurio allo stato metallico; produce nelle soluzioni d'oro un precipitato porpora, la *porpora del Cassio*, che contiene probabilmente dell'oro assai diviso. L'acido arsenico passa tosto allo stato d'acido arsenioso, alla lunga anche viene ricondotto allo stato d'arsenico. L'acido cromatico ripassa allo stato di ossido verde; l'acido manganico e tutti gli ossidi di manganese vengono ricondotti allo stato di protossido. Gli acidi tungstico e molibdenico sono trasformati tosto in acidi tungstoso e molibdenoso che sòno azzurri. L'ossido d'argento, gli ossidi di antimonio e l'ossido di zinco sono ricondotti allo stato metallico. Riscaldando il protocloruro di stagno coll'acido nitrico, la reazione è sì viva che ha luogo quasi con esplosione. In tutte queste reazioni il protocloruro si trasforma in bichloruro abbandonando la metà del suo stagno, che passa esso stesso allo stato di bichloruro se la materia su cui si agisce contiene del cloro, o che si trasforma in perossido se si opera sopra un corpo ossigenato. Lo zolfo decompone questo cloruro dando origine a del bisolfuro di stagno e a del bichloruro di stagno.

Per ottenere il protocloruro di stagno, si dispongono sopra un bagno di sabbia dei vasi di grès, contenenti una parte di stagno in grani; si versa sopra un poco d'acido idroclorico e si agitano i grani affinchè abbiano simultaneamente il contatto dell'acido e dell'aria. Dopo diverse ore, si aggiunge l'acido necessario per completare quattro parti. Si produce una viva effervescenza d'idrogeno carico di una sostanza straniera, che vi dà un odore disgustosissimo. Si agita di tempo in tempo con una verga di vetro; si riscalda il bagno di sabbia tosto che l'effervescenza diviene debole. Si aumenta progressivamente il calore e si mantiene sino a che il liquido sia saturato e concentrato a 45 gradi in circa. Si lascia riposare per alcune ore, si tira a chiaro e si fa cristallizzare. A capo di un giorno o due, si separano le acque madri che si concentrano per ottenere una nuova cristallizzazione. Quando non si ottengono più cristalli, le acque madri possono essere utilizzate per la preparazione del bicloruro. Basta farvi passare una corrente di cloro fino a che la saturazione sia completa.

Il protocloruro di stagno fa le funzioni di acido. Il signor Apjon ha fatto conoscere un composto di protocloruro di stagno e d'idroclorato d'ammoniaca unito atomico ad atomo. Contiene

1 at. protocloruro di stagno	1177	oppure	60,3
1 at. idroclorato d'ammoniaca	668		34,1
2 at. acqua	112		5,6
	1957		100,0

Berthollet ha verificata l'esistenza dei cloruri doppi di stagno e di potassio, di stagno e di bario, che, del pari del sale d'ammoniaca, cristallizzano in prismi romboidali terminati da due ugature corrispondenti ai grandi angoli del prisma. I cloruri di stagno e di sodio, di stagno e di stronzio cristallizzano in aghi finissimi. Il cloruro di stagno e di calcio è deliquascente; si cristallizza difficilmente.

Bicloruro di stagno. Liquore fumante di Libavio.

1757. Il bicloruro di stagno anidro è un composto liquido che diffonde molti fumi bianchi e densi in contatto dell'aria, e che si conosce per questa proprietà sotto il nome di *liquor fumante di Libavio*. Questo liquido è perfettamente scolorato e trasparente; è più denso dell'acqua. Si può farlo distillare senza che soffra la più piccola alte-

razione. Bolle a 120°. La densità del suo vapore è eguale a 9,2, dietro l'esperienza. Il calcolo darebbe 8,99. Il bichloruro di stagno è interamente solubile nell'acqua ed ha una grande tendenza ad unirsi con questo liquido. Costituisce così un idrato cristallizzabile, ciò che spiega il perchè il suo vapore diffonde densi fumi nell'aria. Questa circostanza spiega pure il perchè gode della singolare proprietà di solidificarsi e di prendere la forma cristallina quando vi si aggiunge piccola quantità di acqua, come fu osservato da Adet. Si ode una specie di decrepitazione al momento in cui questi due corpi si combinano; versando una maggior quantità di acqua il tutto si discioglie. L'idrato di bichloruro di stagno sottoposto all'evaporazione, perde al principio la sua acqua in gran parte, ma in seguito una porzione dell'acqua è decomposta; si sviluppa del gas idroclorico, e resta del perossido di stagno. Il bichloruro di stagno non ha la proprietà di disossidare le sostanze che vengono disossidate così facilmente dal protocloruro. Quindi è senza azione sui sali di perossido di ferro, sui sali di mercurio, ecc. È egualmente incapace di colorare in porpora le soluzioni d'oro e di precipitarle, come lo fa il protocloruro.

Il bichloruro di stagno è formato di:

1 at. stagno . . .	735	oppure	45,5
4 at. cloro . . .	884		54,5
2 at. bichloruro	1619		100,0

Altre volte si otteneva col far riscaldare in una storta di vetro munita di un recipiente tubulato, un miscuglio di due parti di stagno amalgamato e ridotto in polvere e di quattro parti di sublimato corrosivo polverizzato. Una parte dello stagno entra in lega col mercurio e resta nella storta: l'altra parte si combina col cloro e si volatilizza.

Si prepara in oggi col far passare del cloro secco sullo stagno riscaldato quasi a rosso. A questo scopo si pone in un pallone il miscuglio necessario per produrre il cloro. Si fa passare il gas in una provetta od un fiasco tubulato ripieno di cloruro di calcio. Si conduce in seguito in una storta tubulata che contiene lo stagno riscaldato. A misura che lo stagno si abbruccia nel cloro e si converte in bichloruro, questo va a condensarsi in un recipiente tubulato adattato alla storta. Così preparato il bichloruro è sempre giallo. Contiene del cloro in soluzione. Bisogna metterlo in digestione colla limatura fina di stagno per alcuni giorni.

indi distillarlo con precauzione per non volatilizzare il cloruro di ferro che potrebbe trovarvisi.

La preparazione del bicloruro disciolto presenta minore difficoltà. In fatti quasi sempre ci accontentiamo di far passare una corrente di cloro in una soluzione di protocloruro di stagno; e quando non colorisce più la soluzione d'oro, si fa concentrare convenientemente pel suo uso.

1753. Si può anche ottenerlo, e con maggiore facilità, col trattare direttamente lo stagno coll'acqua regia; ma questo processo che viene abitualmente posto in uso nelle arti deve trovare il suo posto altrove.

Molto prima che si sapesse in che consiste il prodotto dell'azione dello stagno sull'acqua regia, si preparava, in fatti, nelle tintorie per colori scarlatti, delle soluzioni di stagno in miscugli molto varj, ma che producono tutti una specie di acqua regia.

Questi miscugli possano dividersi in quattro serie:

- 1.° Miscugli d'acido nitrico ed idroclorico;
- 2.° Miscugli d'acido nitrico e di sale ammoniac;
- 3.° Miscugli d'acido nitrico e di sal marino;
- 4.° Miscugli d'acido idroclorico e di nitro.

Spesso si combinano insieme questi miscugli. Il risultato finale sarebbe sempre un bicloruro di stagno, se si dosasse convenientemente. Ma questo bicloruro può formare un sale col cloruro di sodio o coll'idroclorato di ammoniaca, ciò che è lungi dall'essere indifferente per l'uso, e questo stabilisce una distinzione reale tra le ricette in cui gli acidi sono puri e quelle che sono fatte con materie saline.

In alcune ricette vi è eccesso di acido nitrico, ed allora si forma del nitrato di stagno. Quasi sempre al contrario, vi manca dell'acido nitrico, ed in questo caso rimane del protocloruro di stagno. Si è anzi la presenza simultanea del bicloruro e del protocloruro che forma il vero carattere della *composizione di stagno*, poichè si è il nome che si dà a questa soluzione. Essa può dunque contenere

Del bicloruro di stagno,

Dei cloruri doppi di stagno e di sodio, oppure

Dei cloruri di stagno uniti all'idroclorato di ammoniaca,

Del nitrato di protossido di stagno,

Del protocloruro di stagno.

Per tutti i casi in cui la composizione di stagno è adoperata se ne indicherà la ricetta; poichè egli è evidente che la composizione che conviene a certi usi è diversa da quella da adoperarsi per altri.

Io sono persuaso che si potrebbe sostituire costantemente alla composizione di stagno ordinario un miscuglio che si potrebbe ottenere invariabilmente identico. Sarebbe formato ool disciogliere una quantità determinata di stagno nell'acido idroclorico, facendo passare in seguito nel liquore una dose calcolata di cloro che condurrebbe allo stato di bicloruro una parte nota di cloruro ed aggiungendo finalmente del sale ammoniaco che dà della stabilità al cloruro di stagno.

Il bicloruro di stagno deve formare dei cloruri doppi assai numerosi. Un solo è stato esaminato. Il signor Apjon ha trovato presso un tintore dei cristalli formati di bicloruro di stagno e d'idroclorato d'ammoniaca uniti atomo ad atomo. Erano in ottaedri regolari inalterabili all'aria, assai solubili nell'acqua fredda. La loro soluzione arrossa il tornasole e si intorbida quando si riscalda sino all'ebollizione. Dà un bel colore scarlatta colla cocciniglia. Questo composto contiene

1 at. bicloruro di stagno	1619	oppure	70,5
1 at. idr. d'ammoniaca	668		29,5
	2287		100,0

Bromuri di stagno.

1759. Lo stagno abbruccia in contatto del bromo e si combina con esso, formando un bibromuro. Questo è bianco, cristallino, assai fusibile, molto volatile e leggermente fumante in contatto dell'aria umida. Si discioglie nell'acqua senza sviluppare un calore sensibile. L'acido zolforico non lo intacca nemmeno a caldo. Il bibromuro si fonde e si raccoglie al di sotto dell'acido che è meno denso di lui. L'acido nitrico lo decompone con molta facilità e mette il bromo in libertà. È composto di

1 at. stagno	735	oppure	27,6
4 at. bromo	1956		72,4
	2691		100,0

Disciogliendo lo stagno nell'acido idrobromico, si ottiene uno sviluppo di gas idrogeno e si forma del protobromuro di stagno. Questo è solubile e può ottenersi sotto forma solida colla evaporazione. Possiede le proprietà generali del protocloruro di stagno. Consiste di

1 at. stagno.	735	oppure	43
2 at. bromo	978		57
	1713		100

Joduri di stagno.

1760. Facendo passare dello jodo in vapori sullo stagno riscaldato, si ottiene il bi-joduro di stagno. Questo è un composto fusibile, la cui polvere è di un color giallo ranciato sporcio. L'acqua lo decompone e lo trasforma in acido idriodico ed in acido stannico. Inoltre quando si riscalda insieme dello stagno, dello jodo e dell'acqua si ottiene soltanto del perossido di stagno e dell'acido idriodico. Il bi-joduro di stagno è composto di

1 at. stagno	735	oppure	19
4 at. jodo	3132		81
	3867		100

Il proto-joduro di stagno si forma facilmente per doppia decomposizione, versando del joduro di potassio nel protocloruro di stagno. Siccome questo composto è solubile nel joduro di potassio e nel cloruro di stagno, così la precipitazione non si effettua bene che quando si è giunti a tentone a porre in presenza i due corpi a dosi convenienti per una reazione completa. Il protojoduro di stagno si precipita in fiocchi cristallini di un bel rosso ranciato. Questo composto è un poco solubile nell'acqua e più a caldo che a freddo. Le sue soluzioni bollenti lasciano deporre dei cristalli in begli aghi aggruppati in fasci e spesso contorti, di un colore splendente rosso ranciato coi riflessi gialli. Questi cristalli sono anidri. Boulay li ha esaminati e vi ha ritrovato

1 at. stagno	735	oppure	32
2 at. jodo	1566		68
	2301		100

Il protojoduro di stagno esposto all'aria umida vi si converte in perossido di stagno ed acido idriodico. Fa le funzioni di acido e forma coi joduri basici dei sali stati esaminati da Boulay. In quelli formati dai joduri di po-

tassio, di sodio, di bario, di stronzio e di calcio, entrò a at. di joduro di stagno sopra 1 at. di joduro alcalino. Ma lo joduro di stagno si combina atomo ad atomo coll'idriodato di ammoniaca. Questi joduri doppi si formano col combinare direttamente lo joduro di stagno col joduro alcalino oppure col trattare il protocloruro di stagno coo un eccesso di questo joduro alcalino. In questo ultimo caso si opera coo liquori concentrati, ed essi si rappigliano in massa in conseguenza della formazione del composto. Si comprime la massa nella carta per separare l'acqua madre, indi si ridiscioglie in un poco d'acqua e si fa cristallizzare sotto una tampana che contiene della calce viva per mantenere un'atmosfera secca.

Quando si versa dell'acqua su questi composti, il joduro di stagno si precipita. Un eccesso d'acqua lo ridiscioglie.

Protozolfuro di stagno.

1761. Questo zolfuro è grigio collo spleodor metallico. È in masse lamellose formate da larghi aghi raggiati. Entra in fusione a color rosso. Questo zolfuro può ottenersi direttamente; ma siccome si unisce ad un eccesso di stagno, così è difficile di averlo puro a prima giunta. Quando si riscalda un miscuglio di stagno e di zolfo, la massa diviene incandescente, una parte dello zolfo si sviluppa; rimane un residuo di zolfuro di stagno e dello stagno. Si polverizza questo residuo, si mescola con un eccesso di zolfo e si riscalda di nuovo sino a che lo zolfuro entra in fusione completa. In questo stato lo zolfuro è puro. Decomponendo il bizolfuro di stagno con un buon calor rosso, si forma egualmente del protozolfuro di stagno purissimo che rimane per residuo.

Questo zolfuro è indecomponibile dal fuoco; riscaldato all'aria, si trasforma in gas zolforoso ed in protossido od in perossido di stagno. Lo zolfo lo fa passare allo stato di aequizolfuro col sussidio di un calore rosso oscuro. Il sublimato corrosivo lo trasforma in protocloruro di stagno ed in oro musivo. Il mercurio viene posto in libertà. L'acido idroclorico lo discioglie, sviluppa del gas idrogeno zolfurato e forma del protocloruro di stagno. Questa esperienza e l'analisi diretta dimostrano che lo zolfuro di stagno è formato di

1 at. stagno	735	oppure	78,5
1 at. zolfo	201		21,5
	936		100,0

Questo zolfuro non fa le funzioni di acido od almeno non forma alcuna combinazione notabile coi zolfuri alcalini.

Si ottiene un protozolfuro idrato, versando un monozolfuro alcalino disciolto in una soluzione di protocloruro di stagno. È un precipitato di color carico di un bruno cioccolata che è caratteristico pei sali di protossido di stagno e per le soluzioni corrispondenti.

Sesquizolfuro di stagno.

1762. Il signor Berzelius ha indicato questo zolfuro che i chimici avevano sempre confuso col bizolfuro. È di un giallo grigiastro carico, possiede lo splendor metallico e fornisce una traccia brillante quando viene raschiato con un corpo duro. Un buon colpo di fuoco ne sviluppa dello zolfo; rimane del protozolfuro. L'acido idroclorico lo intacca e ne sviluppa del gas idrogeno zolfurato formando del protocloruro di stagno; resta un residuo abbondante di bizolfuro di stagno. Si comporta dunque come il sesquizolfuro di ferro.

È composto di

2 at. stagno	1470	oppure	71,1
3 at. zolfo	603		28,9
	2073		100,0

Sotto l'influenza dell'acido idroclorico, un atomo di stagno si scioglie, un atomo di zolfo si trasforma in idrogeno zolfurato, e l'altro atomo di stagno costituisce dell'oro musivo coi due atomi di zolfo.

Il signor Berzelius lo prepara col mescolare il protozolfuro col terzo del suo peso di zolfo e riscaldando il miscuglio a rosso oscuro sino a che non se ne distilla più zolfo. Siccome le dosi contengono un accesso di zolfo, è evidente che il bizolfuro prenderebbe origine se potesse formarsi sotto queste condizioni.

Bizolfuro di stagno.

1763. Il perzolfuro di stagno od oro musivo, *aurum musivum*, cristallizza in belle scaglie gialle esagone che hanno lo splendor metallico. In massa, ha il colore del bronzo ed offre una tessitura scagliosa. È volatile, ma si decompone facilmente col calore. Si trasforma a rosso in zolfo ed in protozolfuro, ma una piccola parte di bizol-

furo non alterato si sublima sempre e cristallizza in belle aquame dorate. Si decompone colla arrostitura come il precedente. L'acido idroclorico ed anche l'acido nitrico non hanno azione su di lui; ma l'acqua regia lo decompone e lo trasforma in un zolfato insolubile di perossido di stagno. Misto col doppio del suo peso di nitro e riscaldato a rosso, l'oro musivo si decompone con una violenta esplosione.

L'oro musivo è solubile nelle soluzioni di zolfuri alcalini. Ne risulta un zolfuro doppio di stagno e del metallo alcalino. Si cava partito da questa proprietà nell'analisi per separare lo stagno dal ferro, dal manganese ed in generale dai metalli che non formano zolfuri solubili nei zolfuri alcalini. Si pongono gli ossidi misti in presenza di un eccesso di zolfuro alcalino che trasforma tutti gli ossidi in zolfuri e che discioglie quello di stagno senza intaccare gli altri. L'oro musivo è talmente solubile nei zolfuri alcalini che si discioglie negli idrozolfati di zolfuri con sviluppo di idrogeno zolfurato.

La potassa liquida agisce sull'oro musivo come sullo zolfuro d'antimonio. Col sussidio del calore, discioglie tranquillamente questo corpo e prende una tinta verdastra. Si forma un zolfuro doppio di potassio e di stagno e di stannato di potassa. Versando dell'acido idroclorico nella soluzione, si fa ricomparire l'oro musivo, ma allo stato d'idrato.

L'oro musivo è composto di

1 at. stagno	735,29	oppure	64,63
2 at. zolfo	402,32		35,37
	1137,61		100,00

1764. Pelletier, cui si debbono numerose esperienze sulla preparazione dell'oro musivo, ha fatto vedere che questo prodotto può ottenersi con processi assai diversi. Gli antichi chimici l'ottenivano col mezzo del mercurio, dello stagno, dello zolfo e del sale ammoniacco adoperato in parti eguali. Kunkel ha descritto questa curiosa operazione. Col mercurio e collo stagno, si forma da prima un'amalgama assai fragile e che quindi può ridarsi facilmente in polvere. Questa amalgama è mista collo zolfo e coll'idroclorato d'ammoniaco; il miscuglio viene in seguito posto in un crogiuolo, cui si adatta un coperchio avente alcuni fori. Si espone il crogiuolo per sei ed otto ore ad una temperatura moderata e ad un di pressò eguale a

quella necessaria per sublimare il sale ammoniaco. Dopo qualche tempo, si trova il crocinolo riempito di bell'oro musivo in iscaglie cristalline. Se la temperatura venisse troppo innalzata durante l'operazione, una parte dell'oro musivo si decomporrebbe, e si avrebbe per residuo del protozolfuro di stagno. Se la temperatura era troppo bassa, resterebbe dello zolfo e del sale ammoniaco misto coll'oro musivo. Accade quasi sempre che lo strato superiore contiene queste due sostanze in quantità notabili. Si leva via questo strato e si mescola colle sostanze adoperate in una nuova operazione.

La teorica di questa operazione è complicata, ma è abbastanza chiara. Lo stagno decompone l'idroclorato d'ammoniaca e produce in tal modo del cloruro di stagno, dell'idrogeno e dell'ammoniaca. Il gas idrogeno si unisce collo zolfo e forma dell'acido idrozolfurico, che si combina coll'ammoniaca posta in libertà. Si forma dunque dell'idrozolfato d'ammoniaca che reagisce sul cloruro di stagno, riproduce dell'idroclorato d'ammoniaca e forma del zolfuro di stagno. Quest'ultimo essendo assai diviso e trovandosi in presenza di un eccesso di zolfo passa allo stato di bizolfuro. È anche probabile che l'idrozolfato di ammoniaca si combini collo zolfo per formare un idrozolfato zolfurato che dà immediatamente il bizolfuro di stagno colla sua reazione sul cloruro di stagno. Il mercurio si volatilizza allo stato di cinabro senza agire molto efficacemente nella operazione; non vi è però interamente inutile, poichè si trasforma in zolfuro che, essendo decomposto dallo stagno, serve a zolfurare quest'ultimo. Il mercurio ritrova in altre parti del miscuglio lo zolfo necessario per zolfurarsi di nuovo. Ma l'operazione può farsi senza di questo ausiliario e la vera azione del mercurio consiste nel rendere lo stagno fragile, e nel facilitare la sua polverizzazione. Del resto i vapori così abbandonati di sale ammoniaco e di zolfuro di mercurio che si formano, debbono facilitare la cristallizzazione dell'oro musivo permettendogli di prendere lo stato gassoso momentaneamente.

Il signor Bullion ha fatto vedere che si poteva ottenere del bell'oro musivo aumentando un poco la dose dello zolfo e diminuendo quella del sale ammoniaco. Adoperava 8 parti di stagno, 8 parti di mercurio, 10 parti di zolfo e 4 parti di sale ammoniaco. Del resto, l'andamento dell'operazione era lo stesso.

Secondo Pelletier, un miscuglio a parti eguali di limatura di stagno, di zolfo e di sale ammoniaco dà del bellissimo oro musivo. Questa esperienza dimostra che il

mercurio non è indispensabile nel processo ordinario. I prodotti volatili raccolti constavano di idroclorato d'ammoniaca, idrozolfato zolfurato di ammoniaca, d'idrogeno zolfurato e di zolfo. La loro natura prova la verità della teorica sopra espressa.

Un miscuglio a parti eguali di protozolfuro di stagno, di sale ammonisco e di zolfo danno gli stessi prodotti volatili e dell'oro musivo.

Il signor Berzélius ammette che l'oro musivo non può prodursi che in presenza del sale ammoniaco; che entra sempre in fatti nel miscuglio destinato a produrre l'oro musivo ordinario. Sarebbe dunque necessario di esaminare di nuovo le esperienze seguenti, per assicurarsi se esse forniscono del bizolfuro come si è detto o soltanto del sesquizolfuro, come si potrebbe dedurre dalle opinioni del signor Berzélius a questo soggetto.

Secondo Pronst, se si distilla un miscuglio di protocloruro di stagno e di zolfo, si volatilizza del bicloruro di stagno in abbondanza. L'eccesso di zolfo si innalza, e si ritrova al fondo della storta un pane *leggero e splendente* d'oro musivo, di cui una parte tappezza la volta in fiori dorati. Le espressioni di Pronst non lasciano alcun dubbio sulla produzione dell'oro musivo in questa esperienza, quantunque il miscuglio non contenga del sale ammoniaco. Questo processo sarebbe molto economico.

Lo stesso chimico ha veduto che 100 parti di protossido di stagno e 50 di zolfo danno colla distillazione del gas zolfoso, dello zolfo e lasciano un residuo di 120 parti di uno zolfuro di stagno che è evidentemente del sesquizolfuro; poichè dietro questa esperienza sarebbe formato di 73 di stagno e 27 di zolfo. La reazione ha luogo con ignizione.

Secondo Pelletier, la distillazione di un miscuglio di parti eguali di protozolfuro di stagno e di cinabro fornisce del mercurio liquido e dell'oro musivo. Questo non si mostra è vero che in piccola quantità e misto con molto protozolfuro di stagno. Questo preteso oro musivo potrebbe ben essere un sesquizolfuro.

Pelletier adoperava la ricetta di Bullion e cavava partito dai residui d'operazioni mancate trattandoli come il protozolfuro di stagno, che forma in fatti il prodotto principale delle operazioni, cui fu applicato un fuoco troppo forte. Poneva questi miscugli in un crociuolo espanso che non veniva riempito che sino ad un terzo della sua altezza. Introduceva in seguito nel crociuolo un coperchio di terra fuso e in diversi luoghi. Questo coperchio

entrava nel crocinolo sino ad un pollice al di sopra della materia. Adattava un coperchio all'apertura del crocinolo come all'ordinario, e lo lutava con un poco d'argilla. Tra i due coperchi si trovava in tal modo uno spazio vuoto in cui i vapori del sale ammoniaco si condensavano. Alla fine dell'operazione si poteva dunque raccogliarli. Affine di ottenere più facilmente una temperatura moderata ed uniforme, questo crocinolo così disposto veniva collocato in un crocinolo più grande e l'intervallo veniva riempito di sabbia. L'apparato posto immediatamente sulla grata di un fornello, veniva assoggettato ad una temperatura rosso cupa per otto o dieci ore. Quando si crede che l'operazione sia terminata, si levano i coperchi e si esamina l'oro musivo. Se non fosse stato sufficientemente riscaldato, si ripongono i coperchi e si continua il fuoco.

L'oro musivo viene adoperato per investire i cuscini delle macchine elettriche. Se ne fa uso nella dipintura di ornamenti per imitare i riflessi del bronzo.

Il bizolfuro di stagno idrato che non si deve confondere coll'oro musivo, possiede delle proprietà ben diverse.

È di color giallo pallido, si decompone al fuoco dando origine all'acqua, al gas zolforoso, allo zolfo, e lascia per residuo dell'oro musivo misto probabilmente con protozolfuro o perossido di stagno.

Questo idrato essiccato diviene di color giallo oscuro e forma una massa a frattura vetrosa. Si discioglie facilmente nella potassa, e ne è precipitato dagli acidi. Viene disciolto con molta facilità dall'acido idroclorico bollente. Vi è sviluppo di gas idrogeno zolfurato.

Si ottiene con tutti i processi che servono a preparare il bizolfuro di stagno in via umida. Laonde si prepara col far passare una corrente d'idrogeno zolfurato nel percloruro di stagno sciolto nell'acqua. Purchè il percloruro sia affatto esente d'acido, si forma un precipitato abbondante di bizolfuro idrato. Si prepara egualmente bene col mezzo del bicloruro di stagno disciolto e dei zolfuri alcalini in soluzione.

Questo idrato non è stato analizzato, ma si può presumere che contenga almeno dell'acqua in proporzioni convenienti per formare dell'idrogeno zolfurato e del perossido di stagno.

Seleniuro di stagno.

1765. Lo stagno ed il selenio si combinano con produzione di calore. Lo stagno si rigonfia, ma non diviene

liquido. Il seleniuro è grigio, con isplendor metallico. Il seleniuro di stagno lascia sviluppare il suo selenio col calore più facilmente di qualunque altro seleniuro. La combinazione non si fonde; il selenio si volatilizza e lo stagno rimane allo stato d'ossido quando si opera in contatto dell'aria.

Fosfuro di stagno.

1766. Fondendo insieme in un crocinolo, un miscuglio di parti eguali di stagno in limatura fina e di fosfato acido di calce sino a che la massa sia in fusione perfetta, si ottiene, secondo Pelletier, del fosfuro di stagno. In questa esperienza lo stagno si ossida in parte a spese dell'acido fosforico, ed il fosforo si unisce allo stagno residuo. Tre parti di stagno ne forniscono due di fosfuro di stagno.

Questo fosfuro si lascia tagliare col coltello. Percosso sopra un'incudine, si stende, ma si sfoglia. Il suo taglio recente è di colore argenteo; ma la sua limatura appannata rassomiglia a quella del piombo. Riscaldato col cannello, il fosfuro abbruccia ed il globetto si ricopre d'acido fosforico vetroso. La sua limatura, gettata sui carboni si infiamma e sparge abbrucciando un odore fosforoso. Questo fosfuro contiene, secondo Pelletier, 12 per 100 di fosforo. È dunque formato di

2 at. stagno	1470	oppure	88,5
1 at. fosforo	192		11,5
	1662		100,0

Si può ottenerlo con diversi processi 1.^o col gettare del fosforo in piccoli pezzi sullo stagno fuso in un crocinolo. 2.^o Facendo fondere un miscuglio di parti eguali di fosfato d'ammoniacca e di limatura di stagno. 3.^o Facendo fondere egualmente dello stagno e del sale microcosmico.

Il fosfuro di stagno si produce con questi diversi processi assai facilmente; bisogna dunque innalzare la temperatura sino a rosso nascente e non al di là.

Arseniuro di stagno.

1767. Per formare questo composto, basta di mescolare in un crocinolo dello stagno e dell'arsenico. Si riscalda sino a fusione completa. Si mescola bene e si cola. L'arseniuro di stagno forma dei cristalli voluminosi; possiede

uno splendor metallico notabile. È assai fragile e si lascia polverizzare facilmente. Ad una temperatura elevata, perde senza dubbio una parte del suo arsenico, ciò che rende assai variabile la sua composizione. Mi è sembrato difficile di combinare l'arsenico collo stagno in un rapporto tale che potesse risultare un arseniuro neutro: non ho potuto formare che dei sotto-arseniuri. I meglio cristallizzati fornivano due volumi e mezzo di idrogeno ed un volume di idrogeno arsenicato coll'acido idroclorico.

Conteneva dunque

4 at. stagno	2940	oppure	86,2
1 at. arsenico	470		13,8
	3410		100,0

Si adoperava altre volte l'arseniuro di stagno per ottenere il gas idrogeno arsenicato, ma è quasi impossibile di ottenere un arseniuro di stagno che dia dell'idrogeno arsenicato puro. Tutte le combinazioni di arsenico e di stagno si sciolgono del resto nell'acido idroclorico bollente e forniscono delle quantità d'idrogeno e d'idrogeno arsenicato proporzionali alla loro composizione.

Sali di stagno.

1768. È quasi tanto difficile di ottenere dei sali ben definiti a base di protossido di stagno che a base di perossido. Laonde i sali di stagno sono poco noti.

I sali di stagno vengono decomposti dallo zinco e dal piombo che ne precipitano lo stagno metallico. Vengono anche decomposti dai carbonati alcalini che ne precipitano degli idrati di protossido o di perossido. Questi sono insolubili nell'acido nitrico concentrato e bollente.

I sali di protossido hanno un sapore metallico astringente e disagiatale al maggior grado. Sono scolorati o leggermente giallastri. Possiedono le proprietà generali del protocloruro. Laonde riducono i sali d'oro e di mercurio; riconducono allo stato di protossido i sali di perossido di ferro; fanno passare all'azzurro gli acidi tungstico e molibdenico. I monozolfuri precipitano i sali di protossido di stagno in bruno cioccolata carico. Si è del protozolfuro idrato che si depona. I sali di protossido di stagno assorbono facilmente l'ossigeno dell'aria e lasciano deporre dei sotto sali di perossido che sono bianchi. Il cianuro giallo di potassio e di ferro li precipitano in bianco.

I sali di protossido di stagno non operano alcuna reazione riducente. I monozolfuri vi producono un precipitato giallo raneiato sporeo, d'oro musivo idrato. Il cianuro giallo di potassio e di ferro vi produce un precipitato bianco. D'altrove questi sali sono in colori e cristallizzano assai difficilmente. La potassa e la soda caustica vi formano un precipitato bianco d'acido stannico che si ridiscioglie in un eccesso d'aleali.

I sali di stagno sono stati così poco studiati che la loro storia non potrà essere descritta circostanziatamente come meriterebbe di esserlo. Questa è una lacuna da riempirai nella chimica minerale.

Zolfati di stagno.

1769. Per formare lo zolfato di protossido, Berthollet versa dell'acido zolforico concentrato sul protoelornro di stagno in soluzione concentrata. Si forma un deposito bianco e si sviluppa del gas idroclorico. Il deposito bianco può essere ridisciolto nell'acqua; con una evaporazione lenta, ricompare sotto forma di cristalli prismatici luoghi e elegati. Questo è lo zolfato di protossido di stagno. Questo sale è bianco, poco solubile, di facile decomposizione col fuoco, che lo trasforma in gas zolforoso e perossido. Si può formarlo col far riscaldare l'acido zolforico un poco allungato con un eccesso di stagno. Si sviluppa del gas zolforoso, e quasi sempre si mette a nudo dello zolfo; ciò che dipende evidentemente dalla decomposizione simultanea dell'acqua e dell'acido. L'idrogeno e l'acido zolforoso nascente reagiscono l'uno sull'altro, riformano dell'acqua e depauperano dello zolfo.

Quando si riscalda lo stagno con un eccesso di acido zolforico concentrato, si sviluppa del gas zolforoso e si ottiene dello zolfato di perossido. Questo si forma anche quando si riscalda lo zolfato di protossido coll'acido zolforico concentrato. Vi è sviluppo d'acido zolforoso. Si produce in fine quando si tratta il perossido di stagno coll'acido zolforico. Questo è un sale che non si cristallizza. Ridotto alla consistenza di siroppo, si raggiglia col raffreddamento in una massa d'apparenza vetrosa, giallastra, deliquescente e decomponibile coll'acqua in sottozolfato e zolfato acido.

È assai probabile che si potrebbe formare con questi due sali e gli zolfati alealini dei zolfati doppi più stabili, che sarebbero più facili a studiarsi dei sali semplici.

Ipozolfiti di stagno.

1770. Quando si mette lo stagno in contatto coll'acido zolforoso sciolto nell'acqua, l'acido viene decomposto. Si depone dello zolfo che si unisce ad una parte dello stagno formando così dello zolfaro di stagno. L'ossido di stagno formato, no'altra porzione di zolfo posta a nudo, ed una certa quantità d'acido zolforoso si uniscono e formano un ipozolfito solubile che rimane nel liquore. È a base di protossido. Questo sale non è stato studiato. Foureroy e Vauquelin ne hanno verificata l'esistenza.

Seleniti di stagno.

1771. Il selenito di perossido è una polvere bianca, insolubile nell'acqua, ma solubile nell'acido idroclorico concentrato. L'acqua lo precipita da questa soluzione. Si decompone al fuoco, dà dell'acqua ed in seguito dell'acido selenioso; rimane del perossido di stagno.

Il selenito di protossido di stagno non è stato esaminato. Ha senza dubbio le proprietà dei seleniti di protossido di ferro e di mercurio, e riduce al pari di essi, una parte del suo acido per l'influenza di un acido più forte od anche per quella del calore, passando la base allo stato di perossido di stagno.

Nitrati di stagno.

1772. Le ricerche le più esatte che noi possediamo su questi composti sono dovute a Pronst, che ha dato per primo un'analisi dei fenomeni che hanno luogo nelle reazioni dell'acido nitrico sullo stagno.

L'acido nitrico a 15.° dell'arcometro di Beanné discioglie lo stagno facilmente e senza effervescenza. L'azione si opera con sviluppo di calore; laonde per evitare che non cambi di natura, è necessario di porre il vaso nell'acqua fredda. L'acido e l'acqua si decompongono simultaneamente. L'azoto e l'idrogeno vegono ad un tempo posti a nudo; si produce dell'ammoniaca e quindi del nitrato d'ammoniaca. Si forma nello stesso tempo del nitrato di protossido di stagno.

Siccome questa notevole reazione non dà origine ad alcun gas, così è evidente che tutti i prodotti trovansi impiegati, e quindi la sua analisi diviene facile. Si può rappresentarla nel modo seguente:

Atomi impiegati.

3 at. stagno
10 at. acido nitrico,
6 at. acqua,

Atomi ottenuti.

8 at. nitrato di protossido
di stagno,
1 at. nitrato d'ammoniaca.

Dal che si vede che un atomo d'acido nitrico decomposto dallo stagno ha fornito cinque atomi d'ossigeno per formare del protossido e due atomi d'azoto. Questi si sono impossessati di sei atomi d'idrogeno per produrre dell'ammoniaca e l'acqua decomposta ha fornito tre atomi di ossigeno per formare una nuova quantità di protossido. Gli otto atomi di protossido hanno assorbito otto atomi d'acido nitrico per formare del protonitrato. I quattro volumi di ammoniaca hanno prodotto un atomo di nitrato unendosi ad un atomo d'acido nitrico.

Considerando il rapporto che esiste tra questi due sali, sembra poco probabile che siano combinati; è più verisimile che trovinsi soltanto mescolati. Checchè ne sia, il liquore che li contiene è giallo; possiede tutte le proprietà dei sali di protossido di stagno, ma non ha che un'esistenza effimera. Da un giorno all'altro si decompone e se ne precipita dell'idrato di protossido in polvere bianca. Il calore facilita singolarmente questa decomposizione; ma sotto la sua stessa influenza, non si precipita che dell'idrato di protossido e non si sviluppa alcun gas.

Il nitrato di protossido di stagno deve essere formato di

1 at. protossido	835	oppure	55,3
1 at. acido nitrico	677		44,7
	1512		100,0

Il nitrato di perossido di stagno non si produce facilmente che coll'unione diretta dell'acido nitrico e del perossido di stagno. Questo deve essere impiegato tal quasi si ottiene colla decomposizione del bicloruro col mezzo dei carbonati alcalini. La soluzione è incolore; essa non si cristallizza. L'acqua tende a decomporre questo sale con molta energia; per cui si intorbidava spontaneamente ed in ispecie col calore. Questo nitrato deve costituire dei sali doppi, se si giudica dietro la stabilità che acquista quando viene mescolato col nitrato d'ammoniaca. L'acqua non lo decompone più a freddo; a caldo essa lo decompone ancora, ma meno facilmente. L'azione dell'acqua precipita sempre del perossido idrato.

Alcuni chimici hanno assicurato che questo nitrato poteva formarsi col trattare lo stagno con un acido nitrico di densità conveniente. Si prende dell'acido a 20; vi si versa di tempo in tempo delle sottili foglie di stagno laminato avendo cura di aspettare che il tutto sia ben disciolto prima di aggiungerne altre. Ma il sale così prodotto può contenere del nitrato di protossido; contiene sempre del nitrato d'ammoniaca; finalmente è assai difficile di impedire il deposito di perossido di stagno.

Quando si tratta lo stagno con un acido che segni 25 o 30 all'areometro di Beaumé, si ottiene del perossido di stagno che si precipita tutto intero. Il liquore non ritiene che del nitrato d'ammoniaca, senza la più piccola traccia di stagno.

La reazione è delle più vive; si sviluppano dei torrenti di deutossido d'azoto, di protossido d'azoto o dell'azoto. Si produce una grande quantità di calore.

L'acido nitrico di una densità di 1,43 non agisce in alcun modo sullo stagno alla temperatura ordinaria. (323)

Fosfati di stagno.

1773. Sono bianchi, insolubili, fusibili e decomponibili dal carbone o dall'idrogeno. Lasciano del fosfuro di stagno per residuo. Si può ottenerli col trattare direttamente gli ossidi coll'acido fosforico. Si forma pure per via di doppia decomposizione.

Arseniato di stagno.

1774. Lo stagno si discioglie nell'acido arsenico con sviluppo d'idrogeno arsenicato. Non ne furono esaminati i prodotti. Gli arseniati alcalini formano nei sali di protossido di stagno un precipitato bianco. L'acido arsenico non precipita i sali di stagno che contengono un acido minerale, non precipita l'acetato di protossido di stagno.

Borati di stagno.

1775. Si formano per doppia decomposizione e rassomigliano ai fosfati.

Carbonati di stagno.

1776. Questi carbonati non esistono. Quando si precipitano i cloruri di stagno coi carbonati alcalini, non si

hanno che degli idrati. Berzélius ha osservato però che l'acido stannico, inaffuso con una soluzione di carbonato di potassa, diveniva capace, quando era stato lavato, di far emulsione coll'acqua e di passare a traverso del filtro. Questa proprietà rende l'analisi dei composti di stagno assai difficile, se si vuole operare la precipitazione con carbonati alcalini, poichè ponendo un eccesso di questi, l'idrato di perossido di stagno acquista la proprietà di colare a traverso dei filtri colle acque di lavatura, e non si possono lavare per estrarne le sostanze straniere.

Questi fenomeni non dipendono dalla formazione di un carbonato di stagno, ma dalla presenza dell'alcali che si unisce col perossido di stagno per formare uno stannato solubile. L'acido carbonico corrispondente all'alcali così adoperato, serve a trasformare in bicarbonato una porzione di carbonato alcalino. Lo stannato prodotto in tal maniera, non fa emulsione che coll'acqua pura; la presenza di un sale e del carbonato di potassa stesso lo precipita tosto.

Stannati.

1777. Cnyton Morveau, considerando le reazioni del perossido di stagno, la difficoltà che si prova nel scioglierlo negli acidi e l'estrema facilità con cui si unisce colla potassa per formare un sale solubile, propose, sino dall'anno 1797, di designare questo corpo col nome di *acido stannico*, ed i composti che forma con quello di *stannati*. Se queste denominazioni e le idee che rappresentano non sono state più generalmente ricevute, bisogna attribuirlo all'incertezza che regna ancora sulle funzioni del perossido di stagno come base salificabile. Gli stannati non sono stati studiati che dal signor Berzélius. Le due varietà d'acido stannico possono unirsi colle basi senza perdere il loro rispettivo carattere. Si distinguono facilmente per l'azione degli acidi solforico, idroclorico o nitrico aggiunti in eccesso. In fatti ora l'acido stannico si ridiscioglie nell'eccesso d'acido, ora non si ridiscioglie punto.

Gli stannati alcalini sono solubili nell'acqua pura; ma si depongono quando vi si aggiunge un sale solubile nell'acqua. Le loro soluzioni concentrate si rappigliano in gelatina dopo qualche tempo.

L'acido stannico preparato coll'acido nitrico, si discioglie nella potassa caustica e forma uno stannato che produce dei cristalli bianchi e graulari, quando si fa eva-

porare la sua soluzione a consistenza siropposa. L'alcool decompone questo stannato in due sali, l'uno solubile, che si precipita in polvere bianca, l'altra che rimane disciolta. Il primo è uno stannato acido; il secondo uno stannato con eccesso di base.

L'acido stannico idrato procedente del bicloruro di stagno, venendo posto in contatto con una soluzione bollente e diluita di potassa, vi si discioglie assai facilmente. Una parte di potassa ne discioglie sedici di acido stannico. Il liquore che ne risulta è di color giallo carico per trasparenza; esso è di un bianco azzurrognolo, opalino per riflessione. L'evaporazione lo converte in una gelatina che si essicca lentamente e che si converte in una massa gialla carica, solubile nell'acqua. Quando si riscalda questo composto sino a rosso, l'acido stannico cangia di carattere e si separa in gran parte della potassa. Bisogna aggiungere alla massa una quantità maggiore di alcali e calcinare di nuovo se si vuole restituirvi le sue proprietà primitive. Dal che si vede che l'acido stannico fatto per precipitazione possiede una capacità di saturazione assai maggiore di quella dell'acido stannico preparato coll'acido nitrico.

La soda agisce sull'acido stannico come la potassa.

L'ammoniaca produce dei composti meno solubili. Laonde quando si versa dello stannato di potassa in una soluzione di sale ammoniaco, si depona dello stannato di ammoniaca. Rimane del cloruro di potassio in soluzione. L'acqua pura può disciogliere lo stannato di ammoniaca; ma la presenza di un sale impedisce di effettuarsi la soluzione. L'ammoniaca stessa precipita questo stannato dalle sue soluzioni.

Lo stannato di barite, di stronziana, di calce e quelli delle cinque ultime sezioni, sono insolubili. Si ottengono per doppia decomposizione. Le acque di barite, di stronziana e di calce formano nello stannato di potassa dei precipitati bianchi, che sono degli stannati di queste basi.

Lega di stagno e ferro.

1778. Lo stagno entra in lega in tutte le proporzioni col ferro; queste leghe sono fragili e più o meno fusibili secondo le proporzioni del ferro. Riscaldate fortemente, si fondono; ma ad un calor dolce si fa una separazione, una specie di liqnazione. scola via una parte più o meno grande di stagno, e rimane una lega meno fusibile, formata di diverse proporzioni di stagno e di ferro, in cui il ferro predomina.

La latta è una lega di ferro e di stagno; si è del ferro

ricoperto di diversi atrati di stagno, alcuni de' quali sono in lega col ferro e gli altri semplicemente sovrapposti. Rimane però qualche incertezza a questo riguardo. Alcuni pretendono vedere nella latta una semplice sovrapposizione dello stagno sulla lastra di ferro; altri credono, e noi ammettiamo questa opinione, che lo atrato immediatamente in contatto col ferro vi sia realmente combinato. Checchè ne sia, la natura della latta è così prossima a quella delle leghe di stagno e di ferro che noi ci tratteremo a parlarne.

La sola lega di stagno e ferro che sia adoperata nelle arti è quella che il signor Biberel ha sostituito allo stagno per stagnare il rame. È composta di 6 di stagno ed 1 di ferro. La sua densità è di 7,247; è mezzo malleabile a freddo, ma fragile a caldo; può tagliarsi colla forbice: la sua grana è grigia e rassomiglia quella dell'acciajo. Non entra in fusione che a calor rosso. Questa lega si ottiene facilmente col fondere lo stagno con ritagli di latta e riscaldando sino a rosso per qualche tempo.

La latta non è altro che lamiera di ferro investita di uno atrato di stagno. Per ottenerla, si tengono per qualche tempo delle foglie di lamiera ben avvivate in un bagno di stagno. Si forma una lega di ferro e di stagno con eccesso di ferro, ed una lega di ferro e di stagno con eccesso di stagno. La prima rimane aderente alla superficie della foglia, la seconda si discioglie nel bagno e se ne separa in seguito sotto forma di schiuma che va a galleggiare sulla superficie del bagno. Quando si estrae la foglia dal bagno di stagno, una parte di questo metallo resta aderente alla sua superficie e si solidifica. La latta è dunque formata di una lastra di ferro, di una lega di ferro e di stagno, e finalmente di uno atrato più o meno grosso di stagno.

La latta presenta l'aspetto dello stagno; ne ha lo splendore ed il colore. Conserva il suo splendore all'aria meglio dello stagno stesso, a motivo dell'azione galvanica che si produce tra i due metalli, essendo lo stagno negativo per riguardo al ferro. Ma la più piccola fessura che metta il ferro allo scoperto, non tarda a produrre una macchia di ruggine, poichè, a motivo di questo effetto galvanico, il ferro è divenuto più ossidabile di quello che lo sia da sè stesso.

L'Inghilterra ha prodotto da lungo tempo la latta la più stimata; ma in oggi la Francia possiede delle fabbriche capaci di fornire dei prodotti della miglior qualità. I processi complicati di questa industria verranno esposti nel parlare del trattamento metallurgico del ferro.

1779. Il mazzato metallico non è altro che la latta la

cui superficie è stata intaccata dagli acidi. I cristalli finissimi dello strato superficiale essendo disciolti, quelli che compongono gli strati successivi trovansi posti a nudo, e siccome sono più voluminosi e più regolari, così producono dei disegni cangianti di bellissimo effetto.

Proust aveva osservato, da lungo tempo, le cristallizzazioni che un acido mette a scoperto sopra una lamina stagnata collo stagno puro; non fu però che verso il 1816 che il signor Alard pose a profitto questa proprietà, e seppe farne nascere un'industria nuova ed estesissima.

Dalle ricerche del signor Proust risulta che lo stagno il più puro è quello che fornisce le cristallizzazioni le più nette. Il signor Robiquet ha confermato questo risultamento con numerosi saggi. La latta la più opportuna per la fabbricazione del mazzato è dunque quella fatta collo stagno purissimo. D'altra parte se lo strato di stagno fosse troppo sottile, i cristalli prodotti sarebbero poco voluminosi, essendo stato troppo rapido il raffreddamento dello stagno. La latta destinata al mazzato metallico deve dunque essere coperta di uno strato di stagno più grosso di quello della latta comune. Si fabbrica in Inghilterra della latta che riunisce tutte le qualità desiderabili, e che acquista un bellissimo mazzato all'azione degli acidi.

L'acido che si applica sulla latta per mazzarlo è quasi sempre una specie di acqua regia. Il signor Bøget consiglia i seguenti miscugli:

1.° Otto parti d'acqua, quattro di sal marino, due d'acido nitrico;

2.° Otto d'acqua, due d'acido nitrico, tre d'acido idroclorico.

3.° Otto d'acqua, una d'acido zolforico, due d'acido idroclorico.

Siccome gli acidi che si adoperano non si saturano durante l'operazione, così si sono indicati diversi miscugli d'acidi nitrico ed idroclorico in cui si fa predominare ora l'uno, ora l'altro di questi acidi; ciò che deve avere poca influenza sui risultamenti.

Si fa quindi uso dei seguenti miscugli:

4.° Due parti d'acido nitrico, due d'acido idroclorico e quattro d'acqua.

5.° Due d'acido nitrico, una d'acido idroclorico e tre d'acqua:

6.° Una d'acido idroclorico, due d'acido nitrico e tre d'acqua.

Per mazzare la latta, si riscalda leggermente la foglia, e con una spugna vi si fa passar sopra il liquore acido,

avendo cura di stenderlo uniformemente. Il mazzato compare e le cristallizzazioni si rendono manifeste. Quando esse presentano la vivezza e la nettezza conveniente, si immerge la foglia nell'acqua, e la si asciuga leggermente per liberarla dall'eccesso d'acido senza sfregiare i cristalli.

Per ben riescire, richiedendosi due precauzioni. La prima consiste nel sospendere a tempo l'azione dell'acido; se è troppo prolungata, il ferro viene posto a nudo e dà delle tinte nere dispiacevoli. La seconda consiste nel preservare la superficie mazzata da ogni ulteriore ossidazione che ne distruggerebbe lo splendore. Per raggiunger l'intento, bisogna che la foglia sia ben lavata, indi asciugata rapidamente. Si ricopre in seguito con una vernice bianca o colorata, che si ha cura di impomaciare ordinariamente per renderla più sottile, affinchè i ginocchi di luce del mazzato conservino tutta la loro vivezza.

Si modifica quasi a volontà la cristallizzazione dello stagno sulla foglia di latta e per conseguenza l'aspetto del mazzato. Nel suo stato ordinario, lo stagno della latta ha subito una cristallizzazione lenta, ed i cristalli presentano delle lamie fibrose assai larghe, molto estese e per conseguenza poco numerose e di un effetto troppo uniforme. Si modifica questo aspetto con mezzi semplicissimi.

Riscaldata la foglia di latta al punto di fondere lo stagno, vi si sparge sopra del sale ammoniaco, per distruggere l'ossido formato, e si immerge rapidamente nell'acqua fredda. I cristalli che si formano allora sono numerosissimi ed assai piccoli; la latta mazzata presenta l'aspetto del granito levigato.

Riscaldata la foglia e fuso lo stagno, vi si progettano con una scopa delle piccole gocce d'acqua. Ciascuna di esse evaporandosi, raffredda un punto della foglia, e determina un centro di cristallizzazione. I cristalli sono più estesi ed offrono spesso l'aspetto dei noduli di malachite levigati.

Col mezzo di un ferro caldo che si applica a sito a sito in modo da ridurre lo stagno in fusione, si possono eseguire dei caratteri, dei disegni i quali, in ragione della differenza di cristallizzazione, appariscono nettamente sotto l'isoflora dell'acido. Si ottiene lo stesso effetto facendo girare il dardo del cannello sulla foglia di latta.

Analisi e saggi delle sostanze stannifere.

1780. Le sostanze stannifere che si può avere da esaminarsi sono poco variate. I minerali di stagno e le scorie

del trattamento, gli stagni del commercio e le leghe di stagno sono le principali e le sole di cui qui ci occuperemo.

1781. *Saggi dello stagno del commercio.* Lo stagno del commercio il più puro ci viene dalle Indie orientali; le miniere di Banca e di Malaca forniscono quello che si preferisce per gli usi delicati, come per la preparazione della porpora del Cassio, per la tintura in iscarlatta. Per questo genere di applicazione, richiedesi in fatti dello stagno affatto esente d'arsenico o di rame. Le miniere di Corno-vaglia, quelle di Boemia e della Sassonia forniscono dello stagno meno stimato. Lo stagno che si tratta al Messico deve essere assai puro. Si possono collocare questi stagni nell'ordine seguente per esprimere la relativa loro purezza.

Stagno di Malaca il più puro.

- di Banca.
- del Messico.
- d'Inghilterra.
- di Boemia.
- di Sassonia.

I metalli che si trovano naturalmente uniti colla stagno perchè esistono nelle sue miniere, sono il rame, il ferro, l'arsenico, il piombo ed anche il bismuto.

Il piombo, il rame ed il ferro danno allo stagno una tinta grigia. L'arsenico anmenta al contrario il suo splendore e la sua bianchezza. Gli scricchi dello stagno puro sono forti e poco numerosi; quelli dello stagno piomboso o ramoso sono deboli e numerosi; l'arsenico ed il ferro li modificano poco.

Se si taglia con un colpo di forbice una verga di stagno, e se si tenta in seguito di romperla, la frattura offrirà dei caratteri nitidi. In fatti, lo stagno fino non si romperà se non quando la stessa sia stata piegata più volte. La sostanza si allungherà e terminerà in punto alle due estremità; essa sembrerà molle e come pasta; il suo colore sarà bianco e appannato. La presenza del piombo e specialmente quella del rame e del ferro rende la rottura più facile; la frattura è allora granulata, grigia e non offre l'aspetto pastoso. L'arsenico rende lo stagno assai fragile; $1/128$ d'arsenico nello stagno basta perchè sia meno maleabile e più duro dello stagno puro; $1/300$ si fa facilmente riconoscere; $1/100$ lo rende affatto fragile.

Lo stagno fuso e colato in lastre presenta, quando è puro, una superficie brillante e liscia. La presenza del-

L'arsenico non altera questo carattere; ma quella del piombo, del rame, del ferro danno alla superficie un aspetto bianco appannato, con macchie scolorite che offrono degli indizi di cristallizzazione.

Si usava da lungo tempo nel commercio sottoporre lo stagno alla prova nota sotto il nome di *saggio alla palla*: questa è una maniera di prenderne la densità. Si cola dello stagno in una forma a palla, e si pesa la palla di stagno che se ne ottiene di confronto con una palla simile di stagno puro. La presenza del piombo rende lo stagno più denso, e questo modo d'assaggio non è veramente utile che per indicare il piombo.

1782. A questi saggi vaghi la chimica permette di sostituirne altri assai più precisi. Si discioglie lo stagno nell'acido idroclorico bollente; si raccoglie il gas, e si neutralizza la soluzione col carbonato di soda. Questa, trattata col cianuro giallo di potassio e di ferro, fornisce un precipitato bianco quando lo stagno è puro, un precipitato tinto di un bell'azzurro quando vi è del ferro, un precipitato rosa quando vi è del rame, ed un precipitato porpora quando questi due metalli si trovano insieme. Abbruciando il gas in una provetta, si forma sulle pareti di questa un deposito bruno di arsenico quando vi è dell'idrogeno arsenicato. Per dosare queste diverse sostanze, si prendono 5 gramme di stagno in grani, e si mettono in contatto coll'acido nitrico a 15.° di Beaumé. L'azione ha luogo a freddo, e lo stagno si discioglie in gran parte; si riscalda lentamente, si aggiunge altro acido nitrico, e si evapora quasi a secco. Lo stagno si depone allo stato d'acido stannico. Il residuo lavato coll'acqua bollente, e le acque di lavatura concentrate, si versa in queste del zolfato di soda che fa precipitare il zolfato di piombo; questo essendo separato, si precipita il ferro allo stato d'idrato di perossido con un eccesso d'ammoniaca che ritiene il rame in soluzione; finalmente si satura il nuovo liquore con acido idroclorico, e vi si versa un eccesso di potassa per precipitare l'idrato di biossido di rame, quando ve ne sia. Questa analisi non presenta alcuna difficoltà, quando si abbia cura di disciogliere lo stagno abbastanza lentamente perchè non venga lanciata fuori dal vaso sostanza alcuna, e se d'altronde tutto lo stagno è stato trasformato in acido stannico; ciò che ha sempre luogo, quando si adopera un eccesso d'acido nitrico, e si evapora quasi a secco.

La presenza dello zinco esigerebbe una modificazione nel fine dell'analisi. Il liquore sbarazzato dal ferro do-

vrebbe essere saturato od anche reso acido, col mezzo dell'acido zolfurico. Si precipita il rame col mezzo di una lamina di ferro. Il liquore contenente allora un sale di protossido di ferro, bisognerebbe farlo bollire e versarvi dell'acido nitrico per perossidare quest'ultimo; dovrebbe essere trattato con un eccesso d'ammoniaca che farebbe precipitare tutto l'idrato di perossido di ferro, e finalmente si saturerebbe il liquore coll'acido idroclorico, vi si verserebbe del carbonato di soda, e si otterrebbe così il carbonato di zinco.

È facile di assicurarsi della presenza dall'arsenico; ma si incontra qualche difficoltà nel dosarlo. Lo stagno, trattato all'acido idroclorico, si scioglie e si sviluppa dell'idrogeno misto d'idrogeno arsenicato. Il gas deve essere raccolto in una larga provetta; lo si infiamma senza rovesciarlo, e si lascia abbruciare lentamente. Per poco che vi si trovi d'idrogeno arsenicato si osservano delle piastre brune d'arsenico che si depongono sulle pareti della campana. Vauquelin ha fatto una notevole osservazione ed è che tutto l'arsenico non si trasforma in gas idrogeno arsenicato; una parte si depone in fiocchi bruni nella soluzione di protocloruro di stagno ottenuta. Questo processo presenterebbe dunque una grande complicazione per l'analisi: poichè bisognerebbe dosare l'arsenico nel gas e nel residuo.

Il mezzo il più semplice consisterebbe nel sciogliere lo stagno nell'acqua regia. Si saturerebbe esattamente il più che si può il liquore col carbonato di soda; vi si verserebbe in seguito dell'acetato acido di piombo, e si avrebbe un precipitato bianco di arseniato di piombo.

Quasi tutte le leghe di stagno si analizzano con processi analoghi che verranno indicati successivamente.

1783. *Saggi dei minerali di stagno.* Si assaggiano questi minerali, che sono sempre formati di perossido misto con diverse sostanze, con tre processi; la lavatura, la via secca e la via umida. La lavatura è il modo di assaggio usato nelle stesse miniere; serve a riconoscere rapidamente se le parti che si presentano valgono la pena di essere escavate. L'assaggio per via secca è più esatto; si adopera nei lavori metallurgici per determinare e dirigere le operazioni. Finalmente, l'assaggio per via umida, il solo che offre una precisione rigorosa, è quello cui si ricorre in tutte le circostanze importanti.

Klaproth è giunto pel primo a fare un'analisi facile delle miniere di stagno per via umida. Si mescola una gramma di miniera ben polverizzata con sei gramme di

potassa caustica, e si riscalda a rosso in un crociuolo d'argento. La massa residua deve essere disciolta coll'acqua e con un eccesso di acido idroclorico; la parte non disciolta viene ripresa colla potassa, riscaldata a rosso, ed allora si discioglie facilmente nell'acqua e nell'acido.

La dissoluzione viene evaporata dolcemente sino a consistenza di gelatina; la si riprende coll'acqua e si filtra. La silice rimane sul filtro. Il liquore deve allora essere posto in contatto con una verga di zinco che fa precipitare lo stagno, il piombo ed il rame. Si separano questi tre metalli col processo indicato più sopra.

Il liquore sbarazzato dallo stagno, dal piombo e dal rame, dà il perossido di ferro, versandovi un eccesso d'ammoniaca; se questo perossido fosse mescolato coll'alumina, si separerebbe colla potassa caustica.

Quando si vuole soltanto dosare lo stagno per via umida, si separano tutti i prodotti solubili nell'acqua regia; ciò che lascia nella miniera soltanto l'ossido di stagno ed alcuni silicati. Si fa bollire la miniera ben polverizzata coll'acqua regia; le piriti di rame, la pirite arsenicale ed il Wolfram si disciolgono, mentre l'ossido di stagno non viene intaccato. Si riprende allora quest'ultimo colla potassa ed indi coll'acqua e coll'acido idroclorico; finalmente la soluzione precipitata dallo zinco dà dello stagno puro.

1784. Il saggio per via secca non può che di raro eseguirsi col minerale greggio; si eseguisce sempre col minerale lavato, od anche col minerale già trattato coll'acqua regia. Nel primo caso la lega che si ottiene è complicata; nel secondo non può contenere che del ferro.

Nel primo caso, si arrossisce il minerale, si stempera nell'acqua, si lascia riposare, e col sussidio d'un sifone, si estrae il liquore torbido. Il minerale di stagno rimane al fondo del vaso. Si ripete questa operazione più volte, si fa asciugare il minerale e si assaggia.

Nel secondo caso, si stempera nell'acqua il minerale polverizzato, e si lava per decantazione, si essicca, si fa bollire coll'acqua regia, indi si diluisce coll'acqua, si getta sul filtro, si lava e si eseguisce il saggio sul residuo.

Il saggio può e deve quasi sempre eseguirsi senza aggiunta, come fu raccomandato da Klaproth. Si mettono dieci gramme di materia in un crociuolo brascato, e si riscalda per un'ora almeno od un'ora e mezza a calor rosso, affine di operare la riduzione completa dell'ossido senza fondere la materia. A capo di questo tempo, si innalza la temperatura a calor bianco di una fucina o di un fornello a vento per un'ora ed il saggio è terminato.

Si trova nel crociauolo una culatta di stagno ed una scorie ben fusa ritenente alcuni granelli; si pilano le scorie e si separano i granelli colla lavatura. Lo stagno così estratto contiene quasi sempre del ferro; si può analizzarlo per via umida.

Per facilitare la fusione delle scorie e permettere di fare questo saggio ad una temperatura meno elevata, si è proposto l'uso di diversi flussi. Si riesce bene col mescolare la sostanza col suo peso di carbonato di soda. Il carbonato di calce nella dose di 10 o 12 per o/o viene egualmente adoperato. Lampadius mescola il minerale con $\frac{3}{4}$ di borace $\frac{1}{4}$ di calce viva; ottiene un bottone di stagno ben riunito ed una scorie trasparente. Finalmente, si è pure fatto uso del flusso nero, nella dose di $\frac{1}{3}$ o di $\frac{1}{4}$ del peso del minerale da assaggiarsi.

In generale si può considerare un saggio di stagno per via secca come un'operazione affatto simile ad un saggio di ferro, quantunque lo stagno sia assai fusibile ed il ferro pochissimo. Questo dipende da ciò che questi due metalli godono della proprietà comune di formare dei silicati di protossido assai difficili a ridursi col carbone. Nei saggi di stagno per assicurarsi che non rimanga del protossido nelle scorie, bisogna dunque che queste contengano delle basi capaci di saturare la silice. D'altra parte, se la base è potente, possono formarsi degli stannati. La calce, l'allumina sono opportune; ma per impiegarle in dosi convenienti, bisogna sapere ad un di presso quanta silice trovasi nel minerale. Quando si ricorre coll'uso del flusso, rimane quasi sempre dello stagno nelle scorie, e tanto più quanto più povero è il minerale. Val dunque meglio evitarne l'uso, o limitarsi almeno a quello della calce, dell'allumina e della silice, se il minerale ne manca, avendo cura di operare col calore di una buona fucina. Con questo mezzo tutto lo stagno si riduce; ma con lui si ha il ferro, e per conseguenza una lega che si analizza al bisogno in via umida.

Quando il minerale di stagno è povero, si può trovar conveniente di fondere colla limatura di ferro in un crociauolo non brascato. Una parte del ferro passa nelle scorie allo stato di protossido e vi prende il posto dello stagno, l'altra si unisce collo stagno metallico e forma una lega che si analizza in via umida.

Le scorie del trattamento metallurgico dei minerali di stagno si assaggiano cogli stessi processi e specialmente cogli ultimi; forniscono delle leghe che contengono in generale un poco di tungsteno, che si è concentrato nella

scorie allo stato di tungstato. L'acido idroclorico bollente intacca queste leghe, discioglie lo stagno, il ferro ed il manganese che vi si trovano; il tungsteno rimane quasi puro per residuo, ciò che rende la loro analisi assai facile.

1785. *Saggi meccanici delle miniere di stagno.* Per determinare approssimativamente la ricchezza delle miniere di stagno che si escavano, i minatori usano l'assaggio colla lavatura. Per avere un risulamento esatto il minerale deve essere arrostito; poichè allora gli zolfuri metallici trovansi convertiti in ossidi; hanno perduto della loro densità e sono trasformati in una polvere finissima. L'ossido di stagno al contrario, non ha subita alcuna alterazione. L'assaggio si fa spesso sopra un minerale non arrostito, ma allora vi è minore esattezza. Questo processo è stabilito sulla grande densità dell'ossido di stagno, che è di 6,9 mentre le rocce che gli servono di matrice hanno soltanto una densità di 2,6 in circa.

Si frantuma il minerale in modo da ridurlo in polvere fina. Si mette questa polvere in un *sibile* lungo, che ha la forma del fondo di un battello, e si stempera con un poco d'acqua. L'assaggiatore prende la *sibile* colla mano sinistra, e col braccio fortemente teso, lo porta a sei pollici dal suo corpo con una lieve inclinazione. La riconduce verso di lui e la batte fortemente contro il pugno della mano dritta che mantiene fermo presso il suo corpo. Da questa mano la riconduce alla sua posizione primitiva sollevandola un poco per di dietro. L'ossido di stagno si depone troppo celeremente per seguire il movimento dell'acqua verso la parte inferiore della *sibile*, ma le parti terrose vanno a deporvisi. Colla mano dritta l'assaggiatore, rigetta queste parti ed incomincia da capo lo stesso movimento sino a che abbia ottenuto un residuo giallo o bruno d'ossido di stagno misto col Wolfram e col ferro arsenicale che l'occhio può distinguere facilmente.

Una manata di minerale così trattata fornisce un piccolo mucchio di ossido di stagno di cui si confronta la larghezza con quella di un pezzo di dieci soldi, di un franco o di due franchi; e secondo eguaglia in diametro uno di questi pezzi, il minerale o non è da escavarsi, o può sostenerne le spese ovvero promette un trattamento vantaggioso.

Questo processo è lontanuo senza dubbio dall'essere esatto; ma è evidente che la sua rapidità, e la destrezza che acquistano gli operai che ne fanno uso tutti i momenti rendono la sua applicazione assai utile nel lavoro del minatore. Il signor Manie, cui ne dobbiamo la descrizione, e che ha veduto porlo in uso nelle miniere di

Altenberg, assicura che i minatori sassoni hanno tale abitudine di adoperare la *sibile* che possono estrarre da un minerale l'ossido di stagno che contiene senza notabile perdita.

CAPITOLO QUARTO.

ZINCO. COMPOSTI BINARJ E SALINI DI QUESTO METALLO.

1786. **L**o zinco non era noto agli antichi; i Greci, i Romani e gli Arabi non hanno mai fatta menzione di questo metallo, quantunque abbiano conosciuto l'ottone di cui lo zinco forma un elemento essenziale. Le prime nozioni sull'esistenza dello zinco rimontano al secolo duodecimo. Designavasi col nome di *speltrum*, *speauter*, *stagno delle Indie*.

In fatti lo scavo dello zinco nella China o nelle Indie sembra che rimonti ad un'epoca assai lontana. Il commercio introdusse in Europa, circa duecento anni sono, lo zinco delle Indie in sufficiente quantità per la fabbricazione dell'ottone. Si è soltanto verso la metà dell'ultimo secolo che i lavori di Swab, di Margraaf, di Cronstedt e di Rinnmann hanno fatto adottare un processo opportuno per estrarre lo zinco dalle miniere dell'Europa. Si è il processo di distillazione *per ascensum* che trovavasi ancora in uso in Islesia ed in altre località.

I Chinesi facevano uso d'un processo diverso, cioè della distillazione *per descensum*. Verso il 1770 questo processo venne introdotto in Inghilterra da un fabbricatore che era stato espressamente nella China per istudiarvi questa industria. Il processo cinese, generalmente seguito in Inghilterra, incomincia a diffondersi nel continente.

1787. Lo zinco è un metallo bianco azzurrognolo; il suo colore si avvicina a quello del piombo; è splendente. La sua tessitura è lamellosa e spesso a grandi lamine. È malleabile a freddo e si lascia ridurre in lamine tenui o distendere in fili alquanto sottili; ma al di sopra di 100.° è meno malleabile. Un filo di 2 millimetri di diametro sostiene 12 kilog. prima di rompersi. La sua densità varia da 6,8 a 7,19 o 7,20. Lo zinco ha un odore particolare. Si fonde a 374 centig. secondo Guyton-Morveau. A rosso diviene liquidissimo; è assai volatile e può distillarsi a rosso bianco. Raffreddato lentamente o condensando i suoi vapori, cristallizza.

Alla temperatura ordinaria non è alterato dall'aria secca, ma lo è facilmente dall'aria umida. Si ricopre di un leggero strato d'ossido che appanna la sua superficie. Riscaldato all'aria, si ossida rapidamente; tosto che è giunto al suo punto di fusione, si ricopre di una pellicola d'ossido. Riscaldato a rosso bianco, si infiamma ed abbruccia con grande vivacità. Il suo vapore giungendo nell'aria vi prende fuoco e dà origine al protossido. La fiamma è bianca di non splendore abbagliante; ciò che procede ad un tempo dall'innalzarsi molto la temperatura e dal contenere la fiamma un ossido solido. L'ossido di zinco si depone sulle pareti del crociuolo dove si diffonde nell'aria in filamenti fioccosi. Lo zinco decompone l'acqua a calor rosso. A freddo, sotto l'influenza degli acidi i più deboli, può egualmente decomporsi, e lo fa spesso con grande energia. Lo zinco puro si discioglie assai più lentamente negli acidi dello zinco del commercio. Il primo esige otto giorni per produrre l'effetto prodotto dall'altro in un'ora.

Questo fatto, osservato da prima da Proust, ha fissata recentemente l'attenzione di un abile fisico, il signor Agos. della Rive, che si è assicurato con saggi rigorosi, che lo zinco del commercio deve la sua azione così energica sugli acidi alla presenza de' metalli stranieri che l'accompagnano sempre. Formando delle leghe di 9 parti di zinco e di 1 parte di questi diversi metalli, il signor de la Rive ha veduto che si poteva classificarli nell'ordine seguente per esprimere l'energia colla quale decompongono l'acqua sotto l'influenza dell'acido zolforico.

Gas ottenuto in
un dato tempo.

Zinco del commercio e leghe di zinco e ferro.	100
leghe di zinco e rame.	43
Id. di zinco e piombo.	15
Id. di zinco e stagno.	12
zinco distillato. . . .	5

Non è necessario di unire allo zinco 1/10 di ferro per renderlo tanto energico come quello del commercio; bastano 1/100 per produrre l'effetto. Si può anche ottenere un effetto molto energico col circondare il pezzo di zinco di una spirale in platino.

Il signor della Rive ha ricercato d'altra parte quale è l'acido il più conveniente per produrre una soluzione rapida, ed ha veduto che si è quello che si forma col mescolare 100 parti di acqua con 33 parti di acido zolforico almeno e 50 parti di acido al più.

Considerando d'una parte che questi miscugli acidi sono precisamente quelli che possiedono al maggior grado la facoltà conduttrice per l'elettricità e d'altra parte che lo zinco del commercio si trova nello stesso stato dell'elemento di una pila in conseguenza della sua unione con metalli eterogenei, il signor de la Rive ammette che l'energia più o meno grande dello zinco nel decomporre l'acqua dipende da un effetto galvanico. Rimane a spiegarsi il perchè la presenza dello zolfato di zinco rallenta l'azione dell'acido.

Lo zinco toglie l'ossigeno a moltissimi acidi. Sotto l'influenza dell'acqua o dell'aria, gli alcali potassici, la potassa, la soda o l'ammoniaca ossidano lo zinco. Quando l'azione ha luogo a spese dell'acqua, vi è sviluppo di gas idrogeno. I sali che cedano facilmente il loro ossigeno come i nitrati ed i clorati, detonano con lui ad un calore poco elevato.

1788. Lo zinco del commercio contiene sempre delle sostanze straniere. Il signor Vogel ha trovato 1/300 di carbonio o di piombo nello zinco di Liegi. Lo zinco può contenere anche dell'arsenico, del rame e del cadmio. Contiene sempre un poco di ferro e di manganese. Quando si discioglie lo zinco nell'acido idroclorico o zolfurico, l'arsenico si sviluppa allo stato di idrogeno arsenicato, il manganese ed il ferro si disciolgono collo zinco; il piombo ed il rame rimangono allo stato di una polvere nera che non ha la più piccola apparenza metallica.

Per analizzare lo zinco del commercio, si discioglie nell'acido zolfurico debole, e si dirige il gas che si sviluppa a traverso di una soluzione di zolfato di rame. Si forma un deposito di arseniuro di rame che serve a dosare l'arsenico. Il residuo nero che resta alla fine della soluzione contiene il piombo ed il rame. La soluzione trattata coll'idrogeno zolfurato lascia deporre dello zolfuro di cadmio. Si porta in seguito il ferro allo stato di perossido col mezzo del cloro e dell'acido nitrico; si separa in fine il ferro e lo zinco che rimangono in soluzione, col mezzo dell'ammoniaca in eccesso, che precipita il perossido di ferro e che ridiscioglie l'ossido di zinco. Lo stagno, se ve n'è, si dosa a parte coll'acido nitrico che discioglie tutti gli altri metalli e che lo lascia allo stato di acido stannico. Queste sostanze straniere trovansi d'ordinario in piccola quantità. Per dosare il carbonio con precisione bisognerebbe far uso del processo che il signor Gay-Lussac ha messo in pratica per le analisi delle ghise.

Per purificare lo zinco del commercio, lo si sottopone

alla distillazione. A questo effetto, si pone in una storta di terra il cui collo è inclinato sotto un angolo di 45° e si riscalda la storta a rosso quasi bianco. Lo zinco si volatilizza e cola pel becco della storta in una terrina piena d'acqua posta al di sotto di questo becco.

Protossido di zinco.

1789. L'ossido di zinco preparato colla combustione del metallo è anidro, polveroso e grannoso. È d'ordinario in fiocchi leggeri, bianchi, cotonosi ed elastici. Si è questa varietà che gli antichi chimici designavano coi nomi di *nihilum album*, *lana philosophica*, *fior di zinco*, *pompholix*. Otteonto col mezzo del carbonato calcinato, è in polvere fina, le cui granelle non hanno aderenza.

Questo ossido è insipido, inodoro ed infusibile. Il calore lo fa passare dal bianco splendente, che è il suo colore naturale al giallo canino. Ridiviene bianco col raffreddamento a meno che non contenga un poco di perossido di ferro. Si riduce facilmente col carbone a calor rosso, dando origine al gas ossido di carbonio. Si riduce facilmente anche sotto l'influenza dell'idrogeno. È insolubile nell'acqua. Si combina bene cogli acidi e forma dei sali stabili. L'ossido di zinco prodotto colla calcinazione, assorbe anche con certa rapidità l'acido carbonico dell'aria ed acquista così la proprietà di fare effervescenza cogli acidi. Quando è idrato, si scioglie negli alcali e costituisce così dei veri zincati.

È formato di

1 at. zinco	403,32	oppure	80,1
1 at. ossigeno	100,00		19,9
	503,32		100,0

1790. Si ottiene col riscaldare lo zinco a rosso vivo, in un crociuolo, e levandolo via l'ossido con una spatola a misura che si produce. Si può egualmente prepararlo col far precipitare un sale di zinco col mezzo del carbonato di soda, lavando il precipitato di carbonato di zinco e riscaldandolo a rosso per decomporlo.

Il precipitato bianco che gli alcali formano nei sali di zinco è senza dubbio qualche volta un idrato, ma è ben difficile di ottenerlo esente da acido. Si ottiene questo idrato collo sciogliere l'ossido di zinco nell'ammoniaca e col far bollire il liquore. L'ammoniaca si avviluppa e l'idrato si depone.

Il pompholix, od ossido di zinco ottenuto colla sublimazione è sempre puro quando sia stato raccolto con cura. Può contenere alcuni grammi di zinco metallico; ma si separano facilmente collo stemperare la materia nell'acqua e col decantare. Si falsifica coll'amido, colla creta, col carbonato di magnesia o coll'argilla. Si scopre facilmente l'amido collo jodo. L'argilla si separa col mezzo dell'acido acetico, che scioglie l'ossido di zinco e che lo lascia per residuo. Separato lo zinco dalla soluzione con un idrozolfato, vi si ricerca la calce o la magnesia coi mezzi ordinarii.

Quando si trattano dei minerali di ferro che contengono dello zinco, si volatilizzano nell'alto del forno dei vapori d'ossido di zinco che si raccolgono e che chiamano *tuthie* o *cadmie*. Questo prodotto è essenzialmente composto d'ossido di zinco, che vi si trova qualche volta in cristalli distinti. Ecco alcune analisi di *cadmie* degli alti forni.

	Marche-les Dames (1).	Ardenne (2).	New-York (3).
Ossido di zinco . . .	90,1	94,0	93,5
Protossido di ferro . .	1,6	2,6	3,5
Ossido di piombo . . .	6,0	2,4	0,0
Scorie	1,3	0,0	0,0
Carbone	0,5	0,5	1,0
	100,0	99,5	98,0

Le *cadmie* si sciolgono facilmente negli acidi potenti ed anche nell'acido acetico.

Perossido di zinco.

1791. Questo è probabilmente un biossido. Si ottiene coll'aggiungere dell'acqua ossigenata ad una soluzione di zolfato di zinco e precipitando il protossido col mezzo della potassa. Il protossido nascente si trasforma in perossido. Questo è bianco; perde il suo eccesso di ossigeno spontaneamente, ed a più forte ragione a 100.° Gli acidi lo decompongono dando origine a dei sali di protossido di zinco ed a dell'acqua ossigenata.

Cloruro di zinco.

1792. Questo composto era altre volte noto sotto il nome di *butirro di zinco*. È formato di

(1) Bouesnel. — (2) Drapiez. — (3) Torrey.

1 at. zinco.	403,32	oppure	47,63
2 at. cloro.	442,64		52,37
	845,96		100,00

Il cloruro di zinco è bianco, molto stiptico e capace in limitatissima dose di eccitare il vomito. È assai solubile nell'acqua. Non si ottiene cristallizzato che con difficoltà, tanto egli è solubile. Questo cloruro è assai fusibile e si volatilizza a rosso; i suoi vapori si condensano e si cristallizzano in aghi. La sua soluzione acquosa essendo sottoposta all'evaporazione, decompone un poco d'acqua e fornisce del gas idroclorico e dell'ossido di zinco; ma la maggior parte del cloruro si volatilizza senza alterazione.

Si ottiene il cloruro di zinco o col far passare il cloro secco sullo zinco riscaldato a rosso, o col disciogliere lo zinco nell'acido idroclorico. Altre volte si preparava col distillare un miscuglio di una parte di zinco e di due parti di sublimato corrosivo.

Bromuro di zinco.

1793. Si ottiene col far giungere il bromo in vapori sullo zinco riscaldato a rosso. Lo zinco, il bromo e l'acqua semplicemente agitati insieme, producono egualmente questo bromuro con sviluppo considerevole di calore. La soluzione che ne risulta è priva di colore; evaporata sino a pellicola, si raccoglie in massa cristallina col raffreddamento.

Questo bromuro ha un sapore zuccherino ed astringente, come quello dei composti di zinco solubili. È molto deliquescente e quasi incristallizzabile. Si essicca al fuoco e fonde indi ad una temperatura rossa. Produce allora un liquido incolore, che un calore più forte fa sublimare sotto forma di vapori bianchi. L'alcool e l'etere lo disciolgono: accade lo stesso cogli acidi acetico ed idroclorico, non che coll'ammoniaco: Il bromuro di zinco è formato di

1 at. zinco.	403,32	oppure	29,19
2 at. bromo.	978,30		70,81
	1381,62		100,00

Ioduro di zinco.

1794. Questo ioduro si ottiene facilmente col mettere

dello jodo nell'acqua in presenza di un eccesso di zinco. Basta di riscaldare un poco il miscuglio per determinare la reazione che non tarda ad essere completa, cio che si riconosce alla colorazione del liquido. Si fa evaporare il liquido in una storta, e quando l'acqua si è sviluppata per intero, lo joduro di zinco entra in fusione e si volatilizza ancor esso in bei cristalli prismatici. L'aria decompone la soluzione di joduro di zinco, ossida il metallo e mette lo jodo in libertà. Questa soluzione può, come quelle dei joduri alcalini, caricarsi di una quantità considerevolissima di jodo. Questo joduro è formato di

1 at. zinco.	403,32	oppure	20,48
3 at. jodo.	1562,32		79,52
	1965,64		100,00

Zolfuro di zinco.

1795. Lo zolfuro di zinco anidro è un prodotto che non si forma artificialmente che con difficoltà. Incontrasi abbondantemente in natura. Prende allora il nome di *blenda*.

Considerando le reazioni generali dello zinco, la facilità colla quale si unisce coll'ossigeno, col cloro e cogli altri corpi fortemente elettro-negativi, la resistenza che oppone all'azione dello zolfo è un fatto assai notabile. Questa proprietà dello zinco fu scoperta da Malouin nel 1742; questo chimico la pose in evidenza con esperienze che indicheremo. Quando si riscalda insieme dello zinco e dello zolfo, si ottiene per residuo la maggior parte dello zinco non alterata; questo metallo è ricoperto di una piccola quantità di scaglie polverulenti, che sono forse dell'ossizolfuro di zinco. Lo zolfuro d'antimonio che gode della proprietà così ben nota agli alchimisti di zolfurare quasi tutti i metalli, eccetto l'oro, non esercita alcuna azione sullo zinco; finalmente il fegato di zolfo stesso, che zolfura l'oro così facilmente, non può zolfurare lo zinco.

La blenda è il minerale di zinco il più comune; essa è identica allo zolfuro artificiale. Si incontra spesso mescolata collo zolfuro di piombo. Il colore della blenda è vario; ora è gialla e trasparente, ora rossa trasparente, ora in fine bruna; essa è spesso cristallizzata, qualche volta compatta o lamellosa. La sua struttura è raggata, fibrosa o lamellosa; essa cristallizza in tetraedri. La sua densità è di 4,07; è fosforescente col calore e collo strofinamento.

La blenda, sottoposta all'azione dell'aria ad una tem-

peratura molto elevata, si trasforma in gas zolforoso ed ossido di zinco; ma si forma sempre dello zolfato di zinco. Questa arrostitura esige un buon colpo di fuoco. Viene debolmente intaccata dall'acido idroclorico, quando è pura; ma quando contiene dello zolfuro di ferro in combinazione, lo è più facilmente, e si sviluppa del gas idrozolfurico. È intaccata dall'acido nitrico e dall'acqua regia.

Il carbone decompone la blenda a calor bianco e dà dello zolfuro di carbonio e di zinco metallico. L'idrogeno la decompone pure e fornisce dello zinco e dell'idrogeno zolfurato, quantunque d'altra parte questo gas venga facilmente decomposto dallo zinco. Ad una temperatura bianca, si forma dello zolfuro di zinco. Lo zolfuro di zinco si combina facilmente per via secca coi zolfuri alcalini. Viene decomposto dal perossido di manganese; si sviluppa dell'acido zolforoso; il manganese si trova ridotto allo stato di protossido, e lo zinco è ossidato. Il dentossido di rame viene ricondotto allo stato metallico dallo zolfuro di zinco; si forma del gas zolforoso e dell'ossido di zinco.

Il signor Berthier ha ottenuto lo zolfuro di zinco artificiale simile alla blenda, col riscaldare dello zolfato di zinco secco in un crocinolo brascato, a calor bianco, durante un'ora. Il residuo è una massa friabile di color biondo chiaro formata di grani cristallini.

La composizione della blenda varia molto sotto il rapporto dello zolfuro di ferro che vi si trova misto o combinato; essa contiene qualche volta delle tracce di rame o di piombo che vi si trovano allo stato di rame piritoso e di zolfuro di piombo. Vi si trova in molte località, un poco di zolfuro di cadmio.

Ecco alcune analisi di blende

	Bruna. Luchon (1).	Grigia carica. Inghilterra (1).	Bruna. Chéronies (2).	Bruna. L'argentière (1).	Bruna. Cogolin. (1).	Nera. Marmato(3).
Zolfuro di zinco	94,6	93	86,2	84,5	82	77
Protossido di ferro	5 4	7	13,8	15,5	18	23
	100,0	100	100,0	100,0	100	100

La blenda nera di Marmato contiene secondo il signor Boussingault, un atomo di zolfuro di ferro e tre di zolfuro di zinco. Sembra che le altre siano semplici miscugli di zolfuro di zinco con questo composto.

(1) Signor Berthier. — (2) Signor Lecanu. — (3) Boussingault.

Proust ha fatto l'analisi di uno zolfuro di zinco che non conteneva che 15 per 100 di zolfo. Ma in generale, la composizione della blenda corrisponde assai bene a quella del protozolfuro di zinco.

Questo è formato di

1 at. zinco	403,32	oppure	66,8
1 at. zolfo	321,16		33,2
	604,48		100,0

Quando si fanno precipitare le soluzioni di zinco col mezzo di un idrozolfato, si ottiene uno zolfuro di zinco idrato che è di un bianco-leggermente roseo. Questo zolfuro idrato si discioglie facilmente negli acidi con sviluppo d'idrogeno zolfurato. Contiene l'acqua necessaria per trasformare lo zinco in ossido e lo zolfo in acido idrozolfurico.

Ossizolfuri di zinco.

1796. Il signor Karstén ha osservato questo ossizolfuro che è formato di quattro atomi di zolfuro di zinco e di un atomo di ossido nei prodotti metallurgici delle fucine dei contorni di Freiberg. Vi si fondono nei mezzi alti forni diversi zolfuri e principalmente lo zolfuro di zinco e lo zolfuro di ferro colle loro matrici per concentrarli in matassa. In queste operazioni si depone contro le pareti del forno, nei contorni del tubo delle scaglie gialle, lamellose, fragili, che contegono qualche volta dei cristalli in prismi esagoni, trasparenti e voluminosi. Sono questi cristalli che sono stati analizzati. Quando si decompone lo zolfato di zinco coll'idrogeno, si produce ancora un ossizolfuro di zinco. Questo è formato secondo il signor Arfvedson, d'un atomo di ossido e di un atomo di zolfuro di zinco. È polveroso.

Seleniuro di zinco.

1797. È tanto difficile di fare il seleniuro di questo metallo quanto di produrre lo zolfuro. Se si riscalda insieme dello zinco e del selenio, l'ultimo si liquefa alla superficie dello zinco, che se divide come amalgamato, e con un calore più forte, il seleniuro si volatilizza lasciando lo zinco coperto di una pellicola gialla di cedro. Se si fa passare sullo zinco riscaldato a rosso del selenio in vapori, la massa prende fuoco, fa esplosione e la parte interna

del vaso si trova tappezzata di uno strato polveroso, giallo di cedro. Questa polvere è un seleniuro di zinco; esso si discioglie nell'acido nitrico con sviluppo di gas nitroso. La polvere diviene da prima rossa colla soluzione dello zinco e colla separazione del selenio; ma in seguito ancor questo si discioglie nell'acido.

Arseniuro di zinco.

1798. Lo zinco, che si unisce con tanta difficoltà collo zolfo, col selenio e col fosforo, può combinarsi direttamente al contrario coll'arsenico. Le prime esperienze tentate su questo soggetto non dovute a Malouin. Questo chimico giunse a formare l'arseniuro di zinco distillando un miscuglio di zinco, d'acido arsenioso e di sego. Il signor Soubeiran si è occupato recentemente di questo composto. Lo prepara col mettere una parte di arsenico in una storta di grès; di sopra vi aggiunge una parte di zinco in grammi. Si innalza a poco a poco la temperatura, e verso la fine dell'operazione, si dà un buon colpo di fuoco per fondere l'arseniuro.

Si trova nella storta una culatta ben fusa, fragile, di colore grigio e di una struttura granulare. Questo arseniuro, trattato coll'acido idroclorico concentrato, dà del cloruro di zinco e dell'idrogeno arsenicato puro. L'acido zolfurico debole lo discioglie egualmente; si forma dello zolfato di zinco e dell'idrogeno arsenicato. Dal che si vede che questo arseniuro è composto di

2 at. arsenico	940	oppure	43,7
3 at. zinco	1209		56,3
	2149		100,0

Fosfuro di zinco.

1799. È raro che si possa formare il fosfuro di zinco, senza dare origine nello stesso tempo ad un prodotto volatile di un bianco d'argento o qualche volta rossastro, cristallizzato in aghi. Pelletier considera questo prodotto, scoperto da Margraaf come un ossifosfuro di zinco.

Riscaldando dello zinco e del fosforo in una storta e riuocando, si ottiene del fosfuro di zinco ed i fiori di Margraaf; essi sono rossi orangiati. Riscaldando sei parti di ossido di zinco, sei di fosfato acido di calce, ed una di carbone in una storta di grès, si sublimano dei fiori

bianchi e rimane un residuo di fosforo di zinco. Sarebbe interessante di studiare questo composto volatile.

Il fosforo di zinco è un poco malleabile. Diffonde l'odore del fosforo sotto la lima od il martello. È di un colore di piombo. È fusibile e possiede lo splendor metallico.

Sali di zinco.

1800. Il protossido di zinco fa le funzioni di base salificabile e quello d'acido debole; si è desso che costituisce tutti i sali di zinco e tutti gli zincati noti. Il deutossido non si unisce con alcun acido, nè con alcuna base. I sali di protossido di zinco sono caratterizzati dalle seguenti proprietà.

I sali di zinco non hanno colore e sono spesso solubili. Hanno un sapore stiptico ed astringente. Quando sono solubili, eccitano il vomito anche in piccola dose. Questi sali esercitano sempre una reazione acida. Non si conosce alcun reattivo che agisca sui sali di zinco in una maniera decisa, e siccome nessun metallo non può d'altronde far precipitare lo zinco dalle sue soluzioni, così non è sempre facile di riconoscere un sale di zinco con certezza quando si opera sopra piccole quantità di materie.

La potassa e la soda vi formano dei precipitati bianchi, che un eccesso di alcali ridiscioglie. L'ammoniaca produce lo stesso effetto ciò che si distingue dai sali d'allumina. I carbonati di potassa e di soda ne precipitano del carbonato di zinco, e questo precipitato bianco non si ridiscioglie in un eccesso di carbonato impiegato. Il cianuro giallo di potassio e di ferro, i monozolfuri alcalini vi formano dei precipitati bianchi. L'idrogeno solforato precipita in bianco le soluzioni ben neutre.

Zolfato di zinco.

1801. Questo è il vetriolo bianco degli antichi chimici, che si sono ostinati per molto tempo a considerarlo come uno zolfato di ferro modificato. Cristallizza in prismi trasparenti che contengono molt'acqua di cristallizzazione. La sua densità è di 1,912. Alla temperatura ordinaria, 100 parti d'acqua ne disciolgono 140 di questo sale. La soluzione assai densa che ne risulta è messa a profitto nella fabbricazione delle lampade idrostatiche.

Sottoposto all'azione del fuoco, lo zolfato di zinco entra in fusione, perde la sua acqua di cristallizzazione ed in seguito una parte del suo acido allo stato di acido zol-

forico anidro o di gas zolfoforoso ed ossigeno, Nemmeno quando il calore sia spinto sino a rosso molto intenso, lo zolfato di zinco non perde ancora tutto il suo acido e rimane allo stato di sotto-zolfato. In generale, si può considerare lo zolfato di zinco come un sale stabile. Resiste assai meglio all'azione del fuoco che lo zolfato di ferro e quello di rame. L'idrogeno fa passare lo zolfato di zinco allo stato di ossizolfuro. Si sviluppa dell'acqua e del gas zolfoforoso. Il carbonio lo riconduce allo stato di zolfuro di zinco quando si riscalda dello zolfato di zinco in un crogiuolo brascato. Ma operando ad un calor bianco assai sostenuto, si volatilizza molto zinco, lo zolfuro venendo esso stesso decomposto dal carbone con formazione di zolfuro di carbonio.

Lo zolfato neutro di zinco è formato di

1 at. protossido di zinco.	503	oppure	50,1
1 at. acido zolfoforico . . .	501		49,9
	1004		100,0

Lo zolfato cristallizzato può contenere delle proporzioni di acqua assai varie. Berzelius e Trommsdorf ne hanno ritrovato 36 per 100, ciò che corrisponde a 10 atomi; Kirwan e Bergmann ne hanno ottenuto 40 per 100 ciò che coincide con 12 atomi; Mitscherlich ne ha incontrato 44 per 100 ciò che rappresenta 14 atomi. Dal che si vede che la quantità di acqua varia senza dubbio colla temperatura alla quale il sale si è cristallizzato.

1802. Il vetriolo bianco del commercio contiene delle quantità d'acqua variabili; contiene d'ordinario del sotto-zolfato di zinco; contiene inoltre dello zolfato di ferro; dello zolfato di rame e qualche volta dell'allume e delle tracce di zolfato di cadmio. Questi risultamenti sono facili ad intendersi quando si conosca la grande complicazione del minerale che fornisce la maggior parte del vetriolo bianco del commercio. Questo è un prodotto accidentale della lavorazione delle miniere di piombo di Rammelsberg che si escava a Goslar. Contiene dei zolfuri di piombo, di rame, d'argento, di zinco e di ferro. Dalle porzioni ricche di zinco si estrae coll'arrostitura e colla lavatura un miscuglio di zolfato di zinco e di zolfato di ferro. Evaporato a secco e distillato nelle storte di terra, questo miscuglio fornisce dell'acido zolfoforico fumante. Rimane un residuo formato di colcotar e di zolfato di zinco. Questo si estrae colle lavature e si cristallizza in masse con una

evaporazione conveniente. La presenza dei zolfati di ferro, di rame e di cadmio, e quella dell'allume sono dunque facili a concepirsi. Del resto, lo zolfato di ferro solo vi si ritrova in quantità notevole, e viene separato con facilità.

A questo scopo si trasforma il protossido di ferro in perossido con una corrente di cloro che si fa passare nella soluzione di zolfato di zinco. Quando il cloro è in eccesso, si fa bollire il liquore con dei fiori di zinco. Il perossido di ferro si precipita, ed il protossido di zinco prende il suo posto nel liquore. Si filtra e si evapora. I cristalli di zolfato di zinco così preparati sono affatto privi di ferro.

Lo zolfato di zinco è poco adoperato. In medicina se ne fa uso per le malattie d'occhi. Si mescola coll'acetato di piombo e si stempera in molt'acqua. Si forma dello zolfato di piombo e dell'acetato di zinco.

1803. *Zolfato di zinco e di potassa.* Lo zolfato di zinco sembra capace di formare molti sali doppi. Questo è solubile in cinque volte il suo peso di acqua fredda e fornisce de' cristalli isomorfi con quelli dello zolfato ammoniaco-magnesiano. Contiene secondo Mitscherlich.

1 at. potassa . . .	589	oppure	21,3
1 at. ossido di zinco.	503		18,2
2 at. acido zolforico.	1002		36,1
12 at. acqua . . .	672		24,4
	2766		100,0

1804. *Zolfato di zinco e d'ammoniaca.* Questo sale è isomorfo col precedente. È molto solubile. Secondo Tassart e Mitscherlich contiene:

4 vol. ammoniaca . .	214	oppure	8,1
1 at. ossido di zinco.	503		19,2
2 at. acido zolforico.	1002		38,3
16 at. acqua . . .	896		34,4
	2615		100,0

1805. *Sotto-zolfato di zinco.* Quando si fa bollire una soluzione di zolfato di zinco collo zinco metallico o coll'ossido di zinco, si forma del sotto-zolfato di zinco. Questo stesso sale resta per residuo quando si decompone lo zolfato neutro col fuoco ad un calor rosso cerreo. Il vitriolo bianco del commercio contiene spesso del sotto-zolfato di zinco, ciò che proviene dall'essere stato il vitriolo

bianco estratto dai residui della fabbricazione dell'acido zolforico glaciale.

Il sotto-zolfato di zinco è assai leggero. Si presenta in pagliette bianche, perlucee, opache, di un aspetto *satinato* simile a quello del talco o dell'acido borico. È poco solubile nell'acqua fredda, un poco di più nell'acqua bollente. Si fonde ad un calore rosso cerasa, ma non si decompone almeno a questa temperatura. Dietro un'esperienza di Hellot, cento parti di zinco metallico disciolte nell'acido zolforico, danno 169 parti di zolfato calcinato. Dietro di ciò questo sale sarebbe uno zolfato tribasico.

Ipozolfato di zinco.

1806. Si ottiene col decomporre l'ipozolfato di barite collo zolfato di zinco. Il liquore filtrato ed evaporato fornisce dei cristalli di ipozolfato di zinco che, secondo Heeren, contengono

1 at. protossido di zinco.	503	oppure	24,2
1 at. acido ipozolforico .	902		43,5
12 at. acqua	672		32,3
	2077		100,0

Zolfito di zinco.

1807. Secondo Fourcroy, l'acido zolforoso liquido discioglie il protossido di zinco. Ne risulta un sale cristallizzabile, poco solubile, che si converte facilmente all'aria in zolfato di zinco.

Ipozolfito di zinco.

1808. L'acido zolforoso disciolto intacca vivamente lo zinco, e si converte in ipozolfito di zinco. La reazione è così energica che si sviluppa dell'idrogeno zolfurato. La soluzione possiede un sapore acre astringente e zolforoso. Evaporato a consistenza siruposa, si cristallizza in prismi a quattro facce, terminati in piramidi a quattro facce. Questo sale è solubile nell'acqua e nell'alcool. Si altera prontamente all'aria. Sottoposto all'azione del fuoco, se ne sviluppa dell'acqua e del gas zolforoso; rimane dello zolfuro e dello zolfato di zinco.

Selenito di zinco.

1809. Questo sale neutro è una polvere cristallina insolubile nell'acqua. Ad una temperatura elevata dà al principio la sua acqua di combinazione ed in seguito si liquefa. La massa fusa è gialla e trasparente; ma col raffreddamento si cristallizza e diviene bianca. Riscaldata ad un fuoco quasi bianco, il selenito di zinco perde una parte del suo acido. La massa si solidifica, ed essa consta allora di un sotto-selenito di zinco che non è più alterato dal fuoco.

Il biselenito è assai solubile nell'acqua. La sua soluzione, evaporata, dà una massa trasparente, rassomigliante alla gomma.

Nitrato di zinco.

1810. L'azione dell'acido nitrico sullo zinco è così viva che si pretende che questo metallo diviene qualche volta incandescente nell'acido nitrico concentrato. Io non ho mai osservato quello fenomeno. La reazione dà al principio origine al deutosside d'azoto. Si produce in seguito del protossido d'azoto e finalmente del gas azoto. La temperatura si innalza sempre assai, anche quando si adopera dell'acido nitrico indebolito. Si ottiene così del nitrato di zinco. Questo sale si forma anche e più economicamente, disciogliendo i fiori di zinco nell'acido nitrico.

Il nitrato di zinco si cristallizza in ottaedri. La sua densità è di 2,09. È deliquescente, assai solubile nell'acqua e nell'alcool. I suoi cristalli sono fusibili e si decompongono senza fondersi sui carboni incandescenti. Gettati sopra braciere accesi colorano la fiamma in azzurro verdastro. Il nitrato di zinco secco contiene

1 at. protossido	503	oppure	42,63
1 at. acido nitrico	677		57,37
	1180.		100,00

1811. Versando nel nitrato di zinco una quantità di ammoniaca insufficiente per decomporlo compiutamente, Gronvelle ha ottenuto un sotto-nitrato in polvere bianca. Questa contiene

Protossido di zinco.	81,7
Acido nitrico.	13,7
Acqua.	4,6
	100,0

Arsenati di zinco.

1812. Disciogliendo lo zinco nell'acido arsenicato, si sviluppa del gas idrogeno arsenicato e si depone dell'arsenico. Non fu esaminato il sale di zinco che si produce. L'azione dello zinco sull'acido arsenico è talmente energica che vi è detonazione al momento in cui questi due corpi reagiscono l'uno sull'altro quando si tenta di distillare un miscuglio di zinco e di acido arsenico secco.

Si ottiene un arseniato di zinco sesquibasico, versando un arseniato solubile in una soluzione di zinco. Questo sale è bianco, insolubile e facilmente riducibile coll'idrogeno, che lo trasforma in arseniuro di zinco ad una temperatura poco elevata.

Fosfato di zinco.

1813. Disciogliendo lo zinco nell'acido fosforico liquido, si ottiene uno sviluppo d'idrogeno, e si forma del bifosfato di zinco. Questo sale è gommoso non cristallizzabile.

Versando una soluzione di fosfato di soda in un sale neutro di zinco, si ottiene un fosfato di zinco sesquibasico che si precipita. Questo è insolubile, bianco e fusibile al cannello in un vetro trasparente e privo di colore.

Borato di zinco.

1814. Questo sale è insolubile, bianco e fusibile. Acquistata al fuoco una tinta gialla permanente. Si ottiene per doppia decomposizione col borato di soda e collo zolfato di zinco.

Carbonati di zinco.

1815. Si ottiene assai facilmente un carbonato di zinco, decomponendo i sali di zinco col carbonato di soda. È bianco, insolubile, decomponibile col calore, e molto solubile negli acidi; ma il carbonato così preparato, è un carbonato basico formato di

4 at. ossido di zinco	2012	oppure	72,8
3 at. acido carbonico	411		15,0
6 at. acqua	336		12,2
	2759		100,0

Dal che si vede che i $\frac{5}{8}$ dell'acido carbonico si sono sviluppati nel momento della reazione.

1816. Evvi in natura un altro carbonato basico che, secondo il signor Smithson, consta di

3 at. ossido di zinco	=	1509	oppure	71,1
2 at. acido carbonico	=	275		13,0
6 at. acqua	=	336		15,9
		2120		100,0

1817. La natura offre egualmente il carbonato neutro anidro, ora secco, ora idrato, ora unito col silicato di zinco, alle volte finalmente misto col carbonato di ferro o di manganese. Tutte queste varietà sono confuse sotto il nome di *calamina*. Si è il signor Smithson che ne ha fatto conoscere la natura. Il carbonato neutro di zinco è formato di

1 at. zinco	503	oppure	64,63
2 at. acido	275		35,37
	778		100,00

Il carbonato di zinco naturale anidro si cristallizza in romboedri; è di un bianco pallido o brunoastro; la sua densità è eguale a 4,44; è solubile negli acidi con effervescenza. Ecco alcune analisi del carbonato naturale anidro:

	Tubercoloso (1).	Cristallizzato (1).	Compatto (2).	Toyka in Siberia (2).	Siberia (2).
Ossido di zinco	64,8	64,6	64,6	62,7	62,2
Ossido di ferro	0,0	0,0	0,0	1,3	0,9
Id. di manganese	0,0	0,0	0,0	1,0	1,9
Acido carbonico	35,2	35,4	35,4	35,0	35,0
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Silicato di zinco.

La natura ne presenta due varietà; il silicato anidro ed il silicato idrato.

1818. *Silicato anidro.* Venne ritrovato agli Stati Uniti, da poco tempo. Si cristallizza in prismi esaedri regolari; è traslucido e verdastro. Questo composto è infusibile ed inalterabile dal carbonio ad una altissima temperatura.

(1) Smithson. — (2) Berthier.

Contiene un atomo di silice ed un atomo di ossido di zinco. Questo silicato è misto con alcune sostanze straniere. Ecco la sua analisi:

Ossido di zinco . . .	71,32
Ossido di piombo. . .	2,66
Ossido di ferro . . .	0,67
Silice	25,35
	100,00

1819. *Silicato idrato*. Si è questo composto che i mineralogi designano col nome di *calamina elettrica*. È bianco, giallo od azzurrognolo. Si cristallizza in prismi a quattro o sei facce; è infusibile. La sua densità è di 3,43; è elettrico col calore. Gli acidi l'intaccano facilmente e lasciano la silice in gelatina. Contiene

	Tirol.	Siberia.	Limburgo.
Ossido di zinco.	66,8	64,7	66,8
Silice	24,1	25,3	24,9
Acqua	7,4	9,5	7,5
Rame	0,3	piombo e stagno	0,3
Acido carbonico.	0,0	0,0	0,4
	98,6	99,5	99,9

La composizione di questo minerale, supponendo che i carbonati vi siano accidentali, consisterebbero in

1 at. protossido di zinco.	503 oppure	66,4
1 at. silice	192	26,2
1 at. acqua	56	7,4
	751	100,0

Calamine.

1820. Lo zinco si estrae da un minerale il più delle volte composto di carbonato e qualche volta di silicato di zinco. Si è il signor Smithson che ha provato che i minerali di zinco, confusi altre volte sotto il nome di *calamina*, debbono dividersi in due specie principali, il silicato di zinco secco od idrato, ed il carbonato di zinco secco od idrato. Negli articoli che precedono si sono fatte conoscere queste specie pure, ma accade di raro che si incontrano in questo stato. I metallurgici confondono sotto

il nome di calamine, le specie precedenti, ed i miscugli che possono formare sia tra loro sia coi carbonati di ferro o di manganese. Questi miscugli sono assai numerosi. Si classificano le diverse calamine in due varietà: la *calamina bianca ordinaria*, che è un carbonato od un silicato di zinco contenente poche parti ferruginose, e la *calamina rossa*, che non è altro che un carbonato od un silicato di zinco mescolato con perossido di ferro idrato.

1821. *Calamina bianca*. Essa ha un colore bianco grigiastro o giallastro; è compatta o concrezionata; la sua frattura è il più delle volte unita; il suo splendore è appannato; il suo peso specifico varia tra 3,5 e 4. Due varietà di questa specie hanno dato al signor John i seguenti risultamenti:

	Tarłowita.	Rudipökar.
Zinco ossidato	60,17	55 50
Acido carbonico	29,25	25,00
Acqua	1,08	
Silice, ossidi di ferro e calce.	9,50	19,50
	100,00	100,00

Il signor Karsten ha pure analizzato due varietà di *calamina bianca*, che gli hanno dato la seguente composizione:

	Scharley.	Gustava.
Acido carbonico	30,71	29,76
Acqua	0,57	1,30
Ossido di zinco	56,33	53,25
Protossido di ferro	1,85	3,45
Protossido di manganese	0,50	0,66
Silice	9,36	11,25
Calce	0,10	0,03
Ossido di cadmio	0,25	0,09
	99,67	99,79

1822. *Calamina rossa*. Essa ha un colore rosso di mattoni rosso biancastro o giallo d'ocra; essa è compatta o terrosa; la sua frattura è unita, la sua grana è appannata, il suo peso specifico varia tra 4 e 4,33. Il signor John ha analizzato due varietà di questa specie, e le ha trovate composte come segue:

	Rudipickar.	Beuthen.
Zinco ossidato	39,00	35,00
Acido carbonico.	15,00	24,37
Acqua		10,63
Parti non disciolte; silice, calce, ferro e manganese ossidati	46,00	30,00
	100,00	100,00

Il signor Karsten ne ha analizzate due altre che gli hanno offerto i seguenti risultamenti:

	Scharley.	Michewitz.
Acido carbonico	27,41	25,10
Acqua	3,64	
Ossido di zinco	44,50	37,30
Protossido di manganese.	1,66	0,00
Tritossido di manganese.	0,00	1,75
Protossido di ferro	3,27	0,00
Perossido di ferro.	13,25	34,36
Silice	0,66	0,83
Allumina.	3,53	0,40
	97,97	99,94

La prima delle varietà analizzate dal signor Karsten era rossa giallastra, ed aveva un aspetto spatico. Si è, come si vede, una combinazione di tre carbonati di zinco, di ferro e di manganese, misto con perossido di ferro. La seconda varietà che era rossa, aveva tutto l'aspetto di un ferro ossidato argilloso compatto; questo è un miscuglio di carbonato di zinco e di perossido di Ferro.

Alluminato di zinco; spinello zincifero.

1823. Questo composto naturale è raro; venne ritrovato a Fahlun, in piccoli cristalli ottaedri regolari, opachi e verdastri; la sua densità è di 4,261. È infusibile al cannello; ma si fonde col borace in un vetro che è verde a caldo ed incoloro a freddo. È formato di

Ossido di zinco.	24,25
Protossido di ferro.	9,25
Allumina.	60,00
Silice	4,75
	98,25

Considerando la silice e l'ossido di ferro come formante un silicato di ferro accidentale, rimane un alluminato di zinco in cui l'ossigeno dell'allumina è eguale a sei volte quello dell'ossido di zinco, ciò che entrà nella formola generale del *pleonasto*. Si sono dati all'alluminato di zinco i nomi di *gahnite* e di *automolite*.

Brucite e francklinite.

1824. Si designano con questo nome due minerali di zinco che costituiscono la parte principale di un banco metallifero assai grosso ed esteso che trovasi nella *New-Jersey*. La *brucite* e la *francklinite* vi si trovano insieme; ma si distinguono facilmente tanto pel colore quanto per la composizione.

Brucite. Questo minerale è di color rosso ranciato che si avvicina al rosso di sangue. È in grani amorfi irregolarmente disseminati nella massa minerale. La sua densità è di 6,22. La sua frattura è splendente, lamellosa in un senso e leggermente concoide in un altro. È trasparente in iscioglie sottili. Viene segnato dall'acciajo. Si riduce facilmente in polvere; la sua polvere è di un bel rosso ranciato. All'aria si ricopre di una polvere bianca perlacea che sembra composta di carbonato di zinco e di carbonato di manganese. Al cannello questo minerale non si fonde, ma prende un color bruno che esso conserva sinchè è caldo e che perde col raffreddamento. Si scioglie facilmente a freddo negli acidi minerali ed anche nell'acido acetico. Secondo il signor Berthier, che ha descritto ed analizzato questo minerale, contiene

Ossido di zinco. 88

Tritossido di manganese. 12

100.

1825. *Francklinite*. Questo minerale è di un colore bruno carico; la sua polvere è di color rosso bruno intenso; la sua densità è di 4,87; cristallizza in ottaedri regolari; ma i cristalli sono poco determinabili; è magnetico, ma meno del ferro ossidato. L'acido idroclorico, a freddo, l'intacca poco, ciò che permette di separarne la *brucite*; a caldo e bollente, questo acido ne opera la soluzione.

La *francklinite* è composta di

Perossido di ferro. . . .	66
Ossido rosso di manganese. . .	16
Ossido di zinco.	18

 100

La proprietà magnetica di questo minerale fa vedere che la sua analisi è incompleta. Il ferro vi si ritrova senza dubbio alla stato di deutossido, come lo osserva il signor Berthier, che del resto fornisce un mezzo sicuro di calcolarne la composizione. Dietro questo abile chimico, la francklinite si discioglie nell'acido idroclorico sviluppando appena un debole odore di cloro, quantunque il manganese vi si trovi evidentemente allo stato d'ossido rosso. Ciò non ostante la soluzione contiene del protocloruro di manganese e del percloruro di ferro. Dal che si vede che il ferro ha assorbito il cloro messo in libertà dall'ossido di manganese. La francklinite consta dunque dietro di ciò, di

2 at. ferrato di ferro = 2 at. peross. di ferro	+ 2 at. protoss. di ferro
1 at. ferrato di zinco = 1 at. peross. di ferro	+ 1 at. protoss. di zinco
1 at. mang. di zinco = 1 at. tritoss. di mang.	+ 1 at. protoss. di zinco

La francklinite è dunque un composto analogo al deutossido di ferro, facendovi il protossido di zinco le stesse funzioni del protossido di ferro ed il tritossido di manganese rimpiazzando una parte del perossido di ferro. La francklinite contiene dunque realmente

3 at. perossido di ferro	50,2
1 at. protossido di ferro	15,1
1 at. tritossido di manganese. . .	17,4
2 at. protossido di zinco	17,3

 100,0

Ciò che si accorda coll'analisi, colle reazioni e coi caratteri e la forma cristallina di questo minerale.

Leghe di zinco.

Lo zinco può entrare in lega col ferro e collo stagno; queste leghe non hanno alcun uso diretto, ma si incontrano alcune volte nelle arti.

1826. *Leghe di zinco e di ferro.* Lo zinco si combina col ferro. Nell'anno 1742 Malouin si è accertato che si può formare una specie di latta collo zinco. Quando si immerge una lastra di ferro ben avvivata in una soluzione di sale ammoniaco, indi in un bagno di zinco fuso, e la si ritira rapidamente, si trova investita di uno strato di zinco uniforme e ben fisso. È poco probabile che questa varietà di latta possa riescire utile; ma è possibile che sostituendo allo zinco puro una lega di zinco e di stagno, si ottenga un buon risultato.

Quando si tenta di formare delle leghe di zinco e di ferro, non vi si giunge che col mezzo di alcune precauzioni indispensabili. Se si riscalda insieme del ferro e dello zinco, quest'ultimo metallo si volatilizza ad un calor bianco, ed il ferro rimane puro. Laonde, le ghise procedenti dai minerali di ferro zinciferi non contengono zinco. Ad una temperatura bassa la lega si forma. La temperatura della fusione dello zinco od il rosso incipiente è il punto il più opportuno. Lo zinco del commercio contiene d'ordinario uno o due centesimi di ferro. È facile di unire collo zinco alcuni centesimi di ferro direttamente, col fondere dello zinco con del ferro in limatura.

La presenza del ferro nello zinco del commercio deve essere attribuita almeno in parte al processo che si adopera per separare lo zinco greggio, l'ossido e le diverse impurità con cui trovasi meccanicamente mescolato. Si mette in fusione entro caldaje di ghisa, si lascia riposare e si cola in seguito in lastre; lo zinco corrode a poco a poco le caldaje. A capo di un certo tempo si distacca dal fondo di esse una lega di zinco e di ferro, che si sottopone alla distillazione come il minerale, all'oggetto di estrarne lo zinco che contiene. Questa lega, che il signor Berthier ha esaminata, è formata di strati tubercolosi concentrici, a tessitura cristallina, splendente; è assai fragile, durissima, e meno fusibile dello zinco puro. Si discioglie facilmente nell'acido nitrico diluito e lascia un residuo micaceo metalloide, che è piombaggine pura. Questa piombaggine procede senza dubbio dalla ghisa disciolta dallo zinco. Una simile lega procedente dalla grande manifattura del signor Mosselman, a Liegi, è stata trovata composta di

Zinco	94,76
Ferro	5,00
Piombaggine.	0,24

100,00

1827. *Lega di zinco e di stagno.* Lo zinco comunica della durezza e della tenacità allo stagno. Laonde tutti gli antichi chimici admettono, come una pratica abituale in Inghilterra, l'aggiunta di un centesimo di zinco, in alcune varietà di stagno del commercio. Allegando lo zinco e lo stagno in parti eguali, si ottiene una lega che, secondo il signor Kœchlin è quasi tutto tenace e resiste tanto allo strofinamento quanto l'ottone; ma per prepararla, bisognerebbe procurarsi dello zinco ben privo di ferro. Sarebbe assai interessante di esaminare le leghe di zinco e di stagno per la fabbricazione della latta; che non è destinata per gli usi di cucina. Ecco, secondo il signor Kœchlin il punto di fusione di alcune leghe di zinco e di stagno:

Zinco.	Stagno.	Punto di fusione.
3	1	260 a 300
2	1	520 a 360
2	3	250 a 350
1	1	460 a 500

Saggi dello zinco.

1828. Il minerale di zinco consta principalmente d'ossido e di carbonato, di silicato e di miscugli noti col nome di calamina. Lo zolfuro di zinco è abbondantissimo, ma non si lavora per anche in modo importante.

Si può in generale per saggiare i minerali di zinco calaminare, mescolarli colla creta e col carbone, mettere il miscuglio in una storta di grès e porre questa storta in un forno in modo che il suo collo sia inclinato a 45°. Si fa andare questo collo in un fiasco che contiene un poco d'acqua, in cui il collo della storta non deve pescare. Si riscalda la storta sino a rosso quasi bianco, si mantiene qualche tempo a questa temperatura e si lascia raffreddare. Una parte dello zinco si ritrova nel collo allo stato metallico. L'altra parte trovasi nel fiasco, parte allo stato metallico, parte allo stato d'ossido. Si discioglie nell'acido nitrico tutto ciò che trovasi condensato nel fiasco, si evapora il liquore e si decompone il nitrato a calor rosso. Il residuo è l'ossido di zinco che si pesa.

Lo zinco si dosa sempre allo stato metallico od allo stato di ossido. Nell'operazione che precede, la creta non serve a nulla se il minerale è allo stato di ossido o di carbonato. Quando si opera sopra un silicato, la calce si unisce colla silice, l'ossido di zinco divenuto libero viene facilmente ridotto dal carbone.

1829. Per analizzare le calamine, si pongono in una piccola storta di porcellana, cui si adatta un tubo ripieno di cloruro di calcio. Si riscalda a rosso e si pesa in seguito separatamente la storta ed il tubo stati pesati prima dell'esperienza. L'acqua è rappresentata dall'aumento di peso del cloruro di calcio. La perdita sofferta dalla storta rappresenta l'acqua e l'acido carbonico.

Le altre sostanze si valutano per via umida. A questo effetto, si discioglie il residuo della calcinazione nell'acido idroclorico in eccesso, si evapora a secco e si riprende coll'acqua. La silice non si discioglie e può essere raccolta sopra un filtro. Si versa nel liquore un eccesso d'ammoniaca, si raccoglie il precipitato, si lava e si analizza. Può contenere dell'allumina, dell'ossido di piombo, dell'ossido di stagno, dell'ossido di ferro e dell'ossido di manganese. Il liquore ritiene dell'ossido di zinco e qualche volta dell'ossido di rame in soluzione. La sua analisi abbraccia i processi in uso per l'analisi dell'ottone.

1830. La blenda si analizza cogli acidi. Si tratta una parte di blenda in polvere con tre o quattro parti di acido nitrico, di cui si innalza lentamente la temperatura. Si decanta la soluzione e si fa bollire il residuo con una parte di acqua regia. Si raccoglie in fine questo residuo sopra un filtro e si lava. Consta d'ordinario di zolfo, di zolfato di piombo e di silice. Dopo di averlo pesato secco, si calcina, e la perdita dà il peso dello zolfo. Il miscuglio residuo si analizza col carbonato di soda, come si indicherà più ampiamente nel parlare degli assaggi di piombo.

Il liquore acido contiene dell'acido zolforico, dello zinco, del rame, dello stagno, del ferro e del manganese. Si può evitarvi la presenza delle basi terrose col depurare la blenda coll'acido idroclorico un poco indebolito prima di sottoporlo all'analisi. Ad eccezione dell'acido zolforico che si dosa col cloruro di bario, la sua analisi è fondata sui processi applicati alla calamina.

1831. Il signor Berthier ha proposto un modo d'assaggio che può spesso offrire del vantaggio per la sua celebrità. Lo zinco si unisce col rame assai facilmente, e formasi una lega che col calor bianco non viene alterata quando lo zinco non vi entra che per sei centesimi. Si può dunque determinare la dose dello zinco contenuto in una calamina col fondere il minerale con carbone, calce e rame. Perchè si metta un eccesso sufficiente di quest'ultimo, lo zinco sarà ritenuto per intero, e la differenza tra il peso del rame e quello dell'ottone darà il peso dello zinco.

1832. Si possono facilmente analizzare le leghe di ferro e di zinco. Si disciolgono nell'acido nitrico, e se ne precipita il perossido di ferro col mezzo dell'ammoniaca in eccesso che ritiene l'ossido di zinco.

Le leghe di zinco e di stagno si analizzano coll'acido nitrico che discioglie lo zinco e che trasforma lo stagno in acido stannico insolubile.

Lo zinco, i suoi minerali ed i prodotti metallurgici della loro lavorazione, contengono spesso del cadmio. Si vedrà nel capitolo seguente in qual modo si riconosce la presenza e la proporzione di questo metallo nelle suddette sostanze.

CAPITOLO QUINTO.

CADMIUM: COMPOSTI BINARI E SALINI DI QUESTO METALLO.

1833. **Q**UESTO metallo è stato scoperto nel 1818 dal signor Hermann nei fiori di zinco in cui si supponeva la presenza dell'arsenico. Possiede in fatti, come quest'ultimo corpo, la proprietà di volatilizzarsi facilmente e quella di formare uno zolfuro di un bel color giallo. Ma ne differisce sotto tutti gli altri rapporti e rassomiglia al contrario molto allo zinco, che egli accompagna di frequente in natura. La descrizione di questo metallo e lo studio dei suoi principali composti è stato fatto dal signor Stromeyer.

Il cadmio fornisce alla pittura un colore giallo bellissimo ed assai solido. È di già adoperato e lo sarebbe assai di più se si potesse ottenerlo a basso prezzo. Si è lo zolfuro di cadmio.

1834. Il colore del cadmio è di un bellissimo bianco, che tende un poco al grigio azzurrognolo, e che si avvicina molto a quello dello stagno. Al pari di quest'ultimo metallo è molto splendente ed acquista un bel pulimento, la sua tessitura è perfettamente compatta e la sua frattura curva. Si cristallizza facilmente in ottaedri regolari, e presenta alla sua superficie col raffreddamento l'apparenza delle foglie di felci. È molle, assai flessibile, e si lascia limare con molta facilità e tagliare col coltello. Macchina assai fortemente: ciò non ostante è più duro dello stagno e lo sorpassa in tenacità. È anche duttilissimo, e si può ridurlo in fili ed in foglie assai sottili; ciò non ostante si scaglia qua e là con una percussione continuata. La sua densità è di 8,604. Quando è indurita è di 86,944. Si fonde

molto al di sotto della roventezza, e non si volatilizza molto più tardi del mercurio. Il suo vapore non ha un odore notevole: si condensa coll'eguale facilità del mercurio in gocce che col rappigliarsi presentano alla loro superficie un'apparenza non equivoca di cristallizzazione.

Alla temperatura ordinaria, è poco ossidabile; all'aria come lo stagno. Riscaldato in contatto coll'aria, abbruccia colla stessa facilità di quest'ultimo e si converte in un ossido di color giallo brunastro che appare, d'ordinario sotto la forma di un fumo dello stesso colore, ma che è assai fisso. L'acido nitrico lo discioglie facilmente a freddo. L'acido zolfurico diluito, l'acido idroclorico, ed anche l'acido acetico, lo intaccano con sviluppo d'idrogeno; ma la loro azione è debolissima, specialmente quella dell'acido acetico, anche quando venga favorita dal calore. Le soluzioni sono scolorate, e non vengono precipitate dall'acqua.

Gli aloali l'ossidano col sussidio del calore. Detona col nitrato e col clorato di potassa come lo stagno.

1835. Il cadmio si unisce facilmente colla maggior parte dei metalli, quando si riscaldano con essi senza il contatto dell'aria, per evitare la sua ossidazione. Le sue leghe sono per la maggior parte agre e senza colore; ciò non ostante, sino ad ora, non se ne sono fatte con esattezza che in poco numero.

La lega di rame e di cadmio è di color bianco, che tende alquanto al giallo chiaro; il suo tessuto è a piccole lamine. È molto agro; nella proporzione di 1/100 il cadmio comunica ancora molta agrezza al rame. Esposto ad un calore sufficiente per fondere il rame, la lega si decompone, e il cadmio si volatilizza per intero. Non si ha dunque a temere che, nella fabbricazione dell'ottone, il cadmio che potrebbe essere contenuto nello zinco produca alcun pregiudizio. Si spiega con ciò il motivo per cui la tutia contiene d'ordinario dell'ossido di cadmio.

La lega di platino e di cadmio rassomiglia molto esteriormente al cobalto arsenicale; il suo colore è quasi di un bianco d'argento; il suo tessuto è finissimo; è agro assai e difficile a fondersi; cento parti di platino, riscaldate con cadmio sino a che l'eccesso di quest'ultimo metallo fu volatilizzato, hanno ritenuto 1,173.

Il cadmio si unisce col mercurio assai facilmente anche a freddo. Il colore dell'amalgama è di un bel bianco d'argento; il suo tessuto è granulare e cristallizzato. I cristalli sono in ottaedri. È duro e fragilissimo; la sua densità è maggiore di quella di mercurio. Un calore di 75.° basta

per fondere un'amalgama composta di 100 di mercurio e di 27,78 di cadmio.

1836. Il cadmio si estrae sempre dai minerali di zinco. Siccome è più volatile di quest'ultimo metallo, così giova di metterlo a parte i primi prodotti della loro distillazione; essi sono più ricchi in cadmio.

Per isolare questo metallo, si disciolgono nell'acido zolfurico le sostanze che contengono il cadmio. Si fa passare una corrente d'acido idrozolfurico nel liquore, contenente un sufficiente eccesso di acido. Il precipitato che si forma viene raccolto e lavato bene: consta di zolfuri di cadmio, di zinco e di rame. Si tratta coll'acido idroclorico concentrato, e si fa svanire colla evaporazione l'acido sovrabbondante. Si discioglie il residuo nell'acqua, e vi si versa del carbonato di ammoniaca, di cui si aggiunge un eccesso per ridisciogliere i carbonati di zinco e di rame. Quando il carbonato di cadmio è ben lavato, viene riscaldato per togliervi l'acido carbonico, e si riduce l'ossido che rimane esponendolo ad un lieve calor rosso in una storta di vetro o di grès, dopo di averlo mescolato col nero di fumo.

Ossido di cadmio.

1837. Il cadmio non forma che un solo ossido. Il colore di quest'ossido varia secondo le circostanze nelle quali si è formato; è di color giallo brunastro, d'un bruno chiaro, di un bruno carico, od anche nerastro. È affatto fisso ed infusibile al più forte calor bianco, e non perde punto il suo ossigeno. Misto col carbone, si riduce prima del calor rosso con una grande rapidità. Si discioglie facilmente nel borace senza colorarlo e dà un globetto vitreo trasparente. È insolubile nell'acqua; ma forma un idrato senza colore che attrae ben tosto l'acido carbonico dell'aria, e che abbandona facilmente la sua acqua coll'azione del calore.

Gli alcali fissi non disciolgono l'ossido di cadmio in modo notabile; ma favoriscono la sua combinazione coll'acqua. L'ammoniaca al contrario lo discioglie facilmente. Facendo evaporare l'ammoniaca, si precipita allo stato di un idrato assai gelatinoso.

Cogli acidi, l'ossido di cadmio si comporta come una base salificabile. Fornisce dei sali assai stabili, e ben caratterizzati. Quest'ossido si ottiene col decomporre i sali di cadmio colla potassa o colla soda. Si precipita un idrato che si riscalda a rossezza, espellendo indi l'acqua. È composto di

1 at. cadmio	696,77	oppure	87,45
1 at. ossigeno	100		12,55
	796,77		100,00

Cloruro di cadmio.

1838. Il cloruro di cadmio si cristallizza in piccoli prismi rettangolari, perfettamente trasparenti, che sfioriscono facilmente col calore e che sono assai solubili. Si fonde al di sotto del calor rosso, dopo di aver perduta la sua acqua di cristallizzazione, e si rappiglia, col raffreddamento, in una massa fogliettata, trasparente, di uno splendore alquanto metallico e perlaceo. Venendo esposta all'aria questa massa, perde tosto la sua trasparenza ed il suo splendore, e cade in una polvere bianca. Ad un calore più elevato, il cloruro di cadmio si sublima in piccole lamine micacee che hanno lo stesso splendore e la stessa trasparenza del cloruro fuso e che si alterano egualmente all'aria. Questo cloruro contiene

1 at. cadmio	696,77	oppure	61,39
2 at. cloro	442,64		38,61
	1139,41		100,00

Si ottiene col disciogliere il cadmio od il suo ossido nell'acido idroclorico.

Bromuro di cadmio.

1839. A freddo, il bromo non agisce sul cadmio, ma la combinazione ha luogo quando si fa giungere il vapore di bromo sul cadmio riscaldato quasi a rosso. Ne risultano dei vapori bianchi di bromuro di cadmio che si condensano sulle pareti del tubo. Si ottiene ancora questo bromuro col riscaldare del bromo e del cadmio coll'acqua; vi è produzione di calore, il bromo scompare, e si ottiene una soluzione di bromuro di cadmio.

Questo composto è molto solubile nell'acqua; e quando ne è sufficientemente saturato a caldo, lascia deporre col raffreddamento dei lunghi aghi prismatici bianchi che sfioriscono facilmente all'aria. Questo bromuro, sottoposto all'azione del calore, entra in fusione acquosa, perde la sua acqua di cristallizzazione, e si solidifica per liquefarlo

di nuovo; riscaldato sino a rosso, si sublima sotto forma di pagliette di color bianco perlaceo. Questi bromuri si disciolgono nell'alcool e nell'etere, nell'acido acetico concentrato e nell'acido idroclorico senza subire alterazione. L'ammoniaca lo discioglie pure assai facilmente. È formato di

1 at. cadmio	696,7	oppure	41,6
2 at. bromo	978,3		58,4
	1675,0		100,0

Joduro di cadmio.

1840. Lo jodo si combina col cadmio tanto in via secca che in via umida; si ottengono delle grandi e belle tavole esaedre. Questi cristalli sono scolorati, trasparenti, inalterabili all'aria; il loro splendore è metallico, che tende al perlaceo; si fondono con molta facilità, e riacquistano col raffreddamento la loro forma primitiva. Esposti ad un calore più elevato, si decompongono e lasciano sviluppare dello jodo. L'acqua e l'alcool li disciolgono facilmente. Sono composti di

1 at. cadmio	696,7	oppure	30,8
2 at. jodo	1566,0		69,2
	2262,7		100,0

Zolfuro di cadmio.

1841. Il cadmio non si combina collo zolfo che in una sola proporzione. Questo zolfuro ha un colore giallo che tende al ranciato; la sua polvere è di un bellissimo giallo ranciato. Facendolo riscaldare, acquista da prima un color bruno, ed in seguito un colore cremesi; ma lo perde col raffreddamento. È molto fisso al fuoco; non è che al calore rosso bianco che incomincia a fondersi; si cristallizza in seguito col raffreddamento in lamine trasparenti, micacee, del più bel colore giallo di cedro. Si discioglie anche a freddo nell'acido idroclorico concentrato, con sviluppo d'acido idrozolfurico; ma non è intaccato che assai difficilmente, nemmeno col sussidio del calore, se l'acido è diluito.

Si forma difficilmente lo zolfuro di cadmio col fondere lo zolfo col metallo; lo si ottiene assai meglio col far riscaldare un miscuglio di zolfo e di ossido di cadmio. Il

processo il più sicuro consiste nell'apparecchiarlo col precipitare un sale di cadmio coll'acido idrozolfurico o con uno zolfuro alcalino sciolto nell'acqua.

Questo zolfuro, per la bellezza e la inalterabilità del suo colore, come anche per la proprietà che possiede di unirsi bene cogli altri colori, e specialmente coll'azzurro, è molto vantaggioso nella pittura. I saggi tentati a questo scopo hanno dato i migliori risultamenti. Si prepara quindi attualmente pei pittori in grande quantità a Parigi ed in Germania. È composto di

1 at. cadmio	696,7	oppure	77,6
1 at. zolfo	201,1		22,4
	897,8		100,0

Fosfuro di cadmio.

1842. Il fosfuro di cadmio ottenuto col combinare il metallo col fosforo ha un color grigio, di uno splendore leggermente metallico; è acriissimo e assai refrattario. Posto sopra un carbone ardente, abbrucia con una fiamma fosforica bellissima, e si cangia in fosfato. L'acido idroclorico lo decompone con sviluppo d'idrogeno fosforato.

Sali di cadmio.

1843. I sali di cadmio non sono ancora stati studiati tutti, ma le loro proprietà generali sono state benissimo definite dal signor Stromeyer. L'ossido di cadmio è una base potente; forma dei sali che sono quasi tutti scolorati. Questi sono solubili nell'acqua, possiedono un sapore acerbo metallico, sono cristallizzabili, ed hanno i seguenti caratteri:

Gli alcali fissi ne precipitano l'ossido allo stato d'idrato bianco. Aggiunti in eccesso, non ridisciolgono il precipitato, come accade coll'ossido di zinco. L'ammoniaca ne precipita egualmente l'ossido in bianco, e senza dubbio allo stato d'idrato; ma un eccesso di questo alcali discioglie tosto il precipitato.

I carbonati alcalini producono un precipitato bianco che è un carbonato anidro. Lo zinco dà al contrario nelle stesse circostanze, un carbonato idrato. Il precipitato formato col carbonato d'ammoniaca non è solubile in un eccesso di quest'ultimo; lo zinco si comporta in un modo affatto diverso.

Il fosfato di soda dà no precipitato bianco polveroso. Quello formato collo stesso sale nelle soluzioni di zinco è, al contrario, in belle pagliette cristalline.

L'acido idrozolforico e gli idrozolfati precipitano il cadmio in giallo ed in ranciato. Questo precipitato si ravvicina un poco pel suo colore all'orpimento, con cui si potrebbe confonderlo quando non si usasse la conveniente attenzione; ma se ne distingue per ciò che è più polveroso e che si precipita più prontamente; se ne allontana specialmente per la sua debole solubilità nell'acido idroclorico concentrato, e per essere fisso al fuoco.

Il cianuro giallo di potassio e di ferro precipita le soluzioni di cadmio in bianco.

La noce di galla non vi produce alcun cangiamento.

Lo zinco ne precipita il cadmio allo stato metallico sotto la forma di foglie dendritiche che si attaccano allo zinco.

Zolfato di cadmio.

1844. Lo zolfato di cadmio si cristallizza in grossi prismi dritti, rettangolari, trasparenti, rassomiglianti a quelli dello zolfato di zinco, ed assai solubili nell'acqua. È molto efflorescente all'aria, e perde facilmente la sua acqua di cristallizzazione ad una dolce temperatura. Non si decompone che difficilmente al fuoco, e può venire esposto ad un debole calor rosso senza provare il più piccolo cangiamento. Ad una temperatura più elevata, abbandona una parte del suo acido e si cangia in un sotto-zolfato che cristallizza in pagliette e che si discioglie difficilmente nell'acqua. A questo riguardo si comporta dunque come lo zolfato di zinco.

È formato di

1 at. ossido di cadmio	796,7	61,39	} 100,0
1 at. acido zolforico	501,1	38,61	
1 at. zolfato secco	1297,8	74,27	} 100,0
8 at. acqua	450,0	25,73	
1 at. zolfato cristallizzato	1747,8		

Lo zolfato di cadmio si prepara sciogliendo il metallo o il suo ossido nell'acido zolforico.

Nitrato di cadmio.

1845. Il nitrato di cadmio si cristallizza in prismi od in aghi, d'ordinario aggruppati in masse raggiate; è deliquescente. Consta di

1 at. ossido	796,7	54,05	} 100,0
1 at. acido	677,0	45,95	
1 at. nitrato secco	1473,7	76,62	} 100,0
8 at. acqua	450,0	23,38	
1 at. nitrato cristallizzato	1923,7		

Fosfato di cadmio.

1846. Il fosfato di cadmio è polveroso, insolubile nell'acqua e si fonde al di sotto del rosso bianco in un vetro trasparente. È formato di 64 di base per 36 d'acido.

Borato di cadmio.

1847. Il borato di cadmio ottenuto col precipitare una soluzione di zolfato neutro di cadmio col borace è appena solubile nell'acqua. Allo stato secco, è composto di 72,12 d'ossido e di 27,88 d'acido.

Carbonato di cadmio.

1848. Il carbonato di cadmio è polveroso ed insolubile nell'acqua; perde facilmente il suo acido col mezzo del calore; è composto di 25,68 d'acido e 74,32 d'ossido.

Saggi di cadmio.

1849. Il cadmio non si incontra che nei minerali e nei prodotti metallurgici dello zinco. Ordinariamente vi si trova in piccolissime quantità. Si sono ritrovate in Ungheria delle blende brune, molto cariche di zolfato di ferro che contiene molto zolfuro di cadmio. La volatilità del cadmio e la piccola quantità in cui entra nella maggior parte dei minerali di zinco, spiegano il perchè lo zinco del commercio ne contiene d'ordinario delle quantità quasi incalcolabili. Ma le cadmie in cui si incontra nella ragione stessa della sua volatilità, ne sono assai più caricate e ne contengono quasi sempre uno o due centesimi, qualche volta anche sino a venti centesimi.

Accade di raro che si abbia ad assaggiare altro che dei miscugli di zinco e di cadmio o di rame e di cadmio.

Lo zinco ed il cadmio sono facili a separarsi. Lo zinco precipita il cadmio dalle sue soluzioni. Il carbonato di am-

moniacca adoperato in eccesso fa precipitare dei carbonati di questi due metalli; ma ridiscioglie il carbonato di zinco senza intaccare il carbonato di cadmio. Si lascia digerire per qualche tempo perchè l'azione sia completa.

Il rame ed il cadmio si separano egualmente col carbonato di ammoniaca. Si può anche mettere a profitto l'azione dell'idrogeno zolfurato, che precipita da prima dello zolfuro di rame. Operando con precauzione, si può separare tutto il rame; lo zolfuro di cadmio che si depone in seguito è purissimo.

Finalmente, se si avesse un miscuglio di tre metalli si doserebbe il cadmio col carbonato d'ammoniaca in eccesso. La soluzione ammoniacale dovrebbe essere sottoposta all'analisi nello stesso modo dell'ottone.

Il cadmio si dosa sempre allo stato di ossido calcinato. Si decompone dunque ad un calor rosso il carbonato per decomporlo ad espellerne tutto l'acido carbonico. Bisogna evitare la presenza del filtro o dei suoi pezzetti in questa calcinazione; poichè il carbone della carta ricondurrebbe una parte del cadmio allo stato metallico, e questo si volatilizzerebbe. È meglio disciogliere il carbonato nell'acido nitrico, evaporare il nitrato a secco e calcinarlo sino a decomposizione completa nel crociuolo di platino.

CAPITOLO SESTO.

NICCOLO. COMPOSTI BINARI E SALINI DI QUESTO METALLO.

1850. **T**ROVASI in natura un minerale noto da lungo tempo sotto il nome di *kupfer nickel*, ossia falso rame. Hierne ne ha fatto menzione nel 1694. Venne riferito alle miniere di rame o di cobalto, sino al momento in cui con un esame attento di questo minerale il niccolo vi fu scoperto da Cronstedt. Questa scoperta data del 1751. La difficoltà che si incontra nel depurare il niccolo, ed a togliervi le ultime tracce di arsenico, di cobalto e di ferro cui trovasi associato nel *kupfer nickel*, ha resa problematica la sua esistenza. Ma in oggi non rimane il più piccolo dubbio a questo proposito.

1851. Il niccolo ha molta analogia col cobalto. Non si può ottenerlo puro che col ridurre i suoi ossidi coll'idrogeno. Richiedesi allora una temperatura molto elevata per fonderlo. Quando si riducono i suoi ossidi col carbone, si

fonde a 150.^o del pirometro di Wedgwood; ma contiene del carbonio come fu osservato da Tapputi. Laonde in questo stato, lascia un residuo carbonoso, come l'acciajo, quando si discioglie negli acidi. Secondo Ross ed Yrving si otterrebbe anche un precarburo di niccolo col riscaldare ad una temperatura moderata dell'ossido di niccolo in polvere con carbone o resina e trattando in seguito la massa coll'acido nitrico che discioglie il niccolo. Il preteso precarburo rimane; rassomiglia alla piombaggine e si è senza dubbio una grafite, vale a dire del carbone lamelloso senza niccolo. Del resto l'esperienza richiede conferma.

Il niccolo è di color grigio bianco, intermediario tra il colore dell'argento e quello dell'acciajo. La sua struttura curva e la sua frattura fibrosa; è molto malleabile e duttile; è assai tenace. La sua densità ha offerto i seguenti risultamenti a diversi osservatori, secondo che il metallo era fuso o malleato.

	Niccolo fuso.	Id. malleato.
Richter.	8,279	8,696
Tapputi	8,380	8,820
Tourte	8,402	8,932
Vauquelin ed Häuy. "		9,000

È magnetico come il cobalto ed il ferro, ma meno di essi. Secondo Wollaston, il potere magnetico del niccolo sta a quello del ferro :: 1 : 4 oppure :: 1 : 3.

L'aria secca non lo intacca alla temperatura ordinaria; ma l'aria umida lo ossida. L'aria secca lo converte in protossido a calor rosso, ma non si giunge quasi mai ad ossidare tutto il metallo. Secondo Tapputi, il niccolo che dovrebbe prendere più di un quarto del suo peso di ossigeno, non ne prende giammai più di 4 o di 5 per 100. Questo fenomeno che dipende senza dubbio dall'azione galvanica del metallo e dell'ossido; non indica la formazione di un ossido particolare. L'arsenico e diversi metalli offrono lo stesso carattere.

Il niccolo decompone l'acqua alla temperatura ordinaria col sussidio degli acidi. Il signor Despretz si è assicurato che decompone l'acqua pura a calor rosso. L'acido nitrico concentrato lo discioglie con sviluppo di deutossido d'azoto: l'acqua regia lo discioglie facilmente.

Protossido di niccolo.

1852. Il protossido di niccolo non è magnetico. Puro e calcinato, è verde d'uliva, grigio cupo o grigio chiaro.

Riscaldato a rosso in contatto dell'aria, passa allo stato di perossido. Quest'ossido si riduce senza aggiunta al calor bianco, se deve credersi a Richter.

Gli acidi minerali ed alcuni acidi vegetabili lo disciolgono. L'ammoniaca lo discioglie ancor essa; ma non gli acidi deboli. L'acqua ne discioglie una piccola quantità secondo Tuppyti. Fuso col borace al cannello, lo colora in giallo giacinto. Il protossido di niccolo è formato di

1 at. niccolo	369,75	oppure	78,71
1 at. ossigeno	100,00		21,29
	469,75		100,00

Può formare per precipitazione un idrato verde pomo, gelatinoso, assai leggero, il cui colore si accresce quando è riunito. Questo idrato essiccato è polveroso. Si può tenerlo cristallizzato col far bollire una soluzione di carbonato di niccolo nell'ammoniaca. Tuppyti consiglia di far uso di questo processo per preparare questo idrato puro. Si discioglie facilmente negli acidi; calcinato sino a rosso cerasa perde la sua acqua; ma ad un calore moderato, col contatto dell'aria, passa allo stato di perossido. Questo idrato è formato di

1 at. protossido	469,7	oppure	74
3 at. acqua	168,7		26
	638,4		100

Proust vi ha ritrovato 22 per 100 d'acqua e Tuppyti 24 per 100. Queste differenze sono forse dovute alla formazione del perossido di niccolo durante l'analisi.

Si ottiene l'idrato di niccolo col decomporre i sali di protossido col mezzo di una soluzione di potassa o di soda caustica.

Perossido di niccolo.

1853. Il perossido di niccolo è nero; il suo idrato è nero bruno. Un calor moderato ne sviluppa l'acqua ed incomincia a svilupparne l'ossigeno. Il calor bianco lo trasforma completamente in protossido. Si discioglie in tutti gli acidi formando con essi dei sali di protossido; l'acido zolforico, l'acido nitrico ne sviluppa del gas ossigeno e formano uno zolfato od un nitrato di protossido.

L'acido idroclorico fornisce del protocloruro dando origine a del cloro. L'ammoniaca lo discioglie con sviluppo d'azoto, e si forma dell'ammoniuro di protossido. Il perossido di cobalto non possiede questa proprietà.

È formato di

2 at. niccolo	739,41	oppure	71,14
3 at. ossigeno	300,00		28,86
	1039,41		100,00

Si prepara il perossido di niccolo col calcinare il nitrato di protossido ad una temperatura moderata, o meglio col far passare del cloro a traverso l'idrato od il carbonato di protossido recentemente precipitato. Il signor Thénard preferisce l'uso di una soluzione di cloruro di calce.

Cloruro di niccolo.

1854. Si ottiene assai facilmente il cloruro di niccolo corrispondente al protossido, disciogliendo questo corpo nell'acido idroclorico. Il niccolo si discioglie anche nell'acido idroclorico con sviluppo di gas idrogeno, e lascia del protocloruro per residuo. Il liquore evaporato fornisce dei cristalli verdi di pomo in aghi confusi; si è il cloruro idrato. Questo cloruro si discioglie in una parte e mezzo di acqua a 10.° Ha il sapore dei sali di niccolo; è deliquescente all'aria, ma può sfiorirsi quando è assai secco. Si discioglie leggermente nell'alcool, di cui colora la fiamma in azzurro pallido.

Riscaldato, perde la sua acqua di cristallizzazione e si converte in una massa gialla ocrosa che è il cloruro anidro. Questa ripassa al verde per l'azione dell'acqua o per quella dell'aria umida. Questo colore giallo del cloruro di niccolo secco spiega la tinta verde degli inchiostri simpatici formati di cloruro di cobalto misto col cloruro di niccolo.

Il cloruro di niccolo contiene

1 at. niccolo	369,7	45,5	} 100
2 at. cloro	442,6	54,5	
1 at. cloruro secco	812,3	48,0	} 100
20 at. acqua	896,0	52,0	
	1708,3		

Pronst ha ritrovato 55 per 100 d'acqua nel cloruro cristallizzato. Secondo Tuppatti, il cloruro di niccolo sembra capace di unirsi coll'idroclorato di ammoniaca e forma con esso un composto assai solubile e difficilmente cristallizzabile.

Quando si versa dell'ammoniaca in quantità insufficiente in una soluzione di cloruro di niccolo, il liquore prende una tinta azzurra e si forma un deposito violetto in fiocchi. Questi consistono del cloro, del niccolo e dell'ammoniacca. L'alcool freddo non li altera; ma a caldo li decompone e lascia dell'idrato di niccolo puro. L'acqua anche a freddo, vi fa subire questa reazione in un momento. Il liquore azzurro prodotto dall'ammoniaca fornisce un precipitato simile quando vi si versa dell'alcool.

L'ammoniaca in eccesso non produce alcun precipitato nel cloruro di niccolo; il liquore si colora in azzurro od in violetto carico.

1855. Il cloruro di niccolo secco sottoposto all'azione di una temperatura elevata, soffre una notevole alterazione. Secondo Pronst, si sviluppano dei vapori gialli che si condensano in belle lamine o pagliette dorate. « Questi fiori tardano almeno due giorni a riprendere l'umidità ed a ritornare al verde. L'acido idroclorico li discioglie difficilmente anche col sussidio del calore; essi vi soprannatano a lungo come un olio e fluiscono per disciogliersi ». Pronst considera dunque queste pagliette come un semplice cloruro di niccolo sublimato. Il signor Lassaigne lo considera come un cloruro particolare contenente 66 per 100 di cloro. Questo sarebbe il cloruro corrispondente al perossido di niccolo, formato di

1 at. niccolo	369.7	oppure	36
3 at. cloro	663.9		64
	1033,6		100

Rimane ancora qualche dubbio sulla natura di questo composto che si forma, del resto, coll'azione diretta del cloro sul niccolo e che possiede la proprietà di resistere all'azione dell'acido zolfurico concentrato.

Bromuro di niccolo.

1856. La limatura di niccolo, esposta a rosso bruno al vapore di bromo, lo assorbe acquistando un colore brunoastro. Quando si riscalda questa combinazione, prende

l'aspetto dell'oro mnaivo; e se il calore è spinto al rosso bianco, questo bromuro si sublima in parte, in pagliette giallastre, micacciose. A questa temperatura, soffre un principio di decomposizione.

L'acqua, il bromo ed il niccolo, col sussidio dell'ebollizione, danno pure questo bromuro. Il liquore ha un color verde; colla concentrazione, diviene brunastro, ed evaporato a pellicola, si cristallizza col raffreddamento in piccoli aghi di un bianco sporco, e molto deliquescenti. La soluzione di bromuro di niccolo, dopo qualche tempo di esposizione all'aria, lascia deporre alcuni fiocchi d'ossido di niccolo; essiccandola, rimane un bromuro rossastro che si liquefa tosto, se rimane esposto all'aria umida. L'alcool, l'etere, l'acido idroclorico e l'ammoniaca lo disciolgono.

Il bromuro che è stato sublimato si discioglie nell'acqua assai meno prontamente dell'altro.

Riscaldato a rosso bianco col contatto dell'aria, si decompone; il bromo si sviluppa e rimane dell'ossido di niccolo.

Joduro di niccolo.

1857. Bruno, fusibile, solubile nell'acqua che colora in verde; si forma coll'azione diretta dello jodo sul niccolo e sciogliendo il protossido nell'acido idrijodico.

Protozolfuro di niccolo.

1858. Il protozolfuro si ottiene col ridurre il protossido coll'idrogeno zolfurato. Si prepara in un modo assai economico coll'arseniuro di niccolo e coi perzolfuri alcalini in via secca. Lo zolfuro d'arsenico formatosi si unisce collo zolfuro alealino, e lo zolfuro di niccolo si separa. Questo processo che è dovuto a Wöhler, permette di separare esattamente il niccolo dall'arsenico nel trattamento delle miniere di niccolo. Si ottiene dello zolfuro di niccolo in lamine cristalline. Lo zolfuro di niccolo si ottiene ancora col riscaldare nel crociuolo il carbonato o l'ossido di niccolo collo zolfo in eccesso. Lo zolfuro si raccoglie in un bottone.

Lo zolfuro ottenuto col processo di Wöhler si presenta in pagliette sottili di color giallo bronzo che passa al grigio d'acciajo. Pel colore e l'aspetto, si ravvicina molto alla pirite di ferro. Non è magnetico; è agro, assai duro, e si fonde facilmente. Si discioglie nell'acido nitrico o nell'acqua regia.

Trovasi in natura in aghi capillari di un bel color giallo. È composto di

1 at. niccolo	369,75	oppure	64,58
1 at. zolfo	201,16		35,42
	570,91		100,00

1859. Lo zolfuro di niccolo può dare origine ad un idrato che si ottiene coll'azione dell'idrogeno zolfurato o con quella dei monozolfuri alcalini sui sali di niccolo. L'azione dei zolfuri alcalini sopra questi sali è completa, ma quella dell'idrogeno zolfurato non lo è.

Quando si fa passare una corrente d'idrogeno zolfurato in una soluzione di niccolo ben neutra, si precipitano alcuni fiocchi neri di zolfuro di niccolo idrato, ma l'azione si ferma ben tosto. Il sale è divenuto leggermente acido e si trova garantito con ciò solo da ogni azione per parte del gas idrogeno zolfurato. Se si sottopone un sale reso acido alla stessa prova, non si forma alcun deposito, ed il liquore rimane limpido. Del resto, l'azione varia in intensità secondo la natura dell'acido; per cui l'acetato di niccolo fornisce maggior quantità di zolfuro del nitrato e dello zolfato. Coll'acetato, lo zolfuro ottenuto presenta una particolarità notevole. È in lamine gialle, brillanti, dotate di splendor metallico, e per conseguenza simili allo zolfuro fuso.

I monozolfuri alcalini e l'idrozolfato d'ammoniaca decompongono facilmente tutti i sali di niccolo. Forniscono un eccellente reattivo pei sali di niccolo, di cui scoprono le più piccole tracce. Questi reattivi producono un precipitato nero bruciastro colle soluzioni un poco concentrate. Danno una tinta verde alle soluzioni diluite; ma alla lunga, il precipitato si forma e prende la tinta nera bruna ordinaria. Se si fa uso di un eccesso di zolfuro alcalino, resta in soluzione una traccia di zolfuro di niccolo assai sensibile, specialmente coll'idrozolfato d'ammoniaca.

Lo zolfuro di niccolo idrato in massa, è di un nero bruno; ma assai diviso in un liquido, sembra verde. Essiccato a 100.° conserva dell'acqua combinata. Sottoposto allora ad un calor rosso, se ne sviluppa dell'acqua, del gas zolfoso, e rimane dello zolfuro di niccolo fuso con del sottozolfuro di niccolo.

Sotto-zolfuro di niccolo.

1860. Secondo il signor Arfwedson, quando si fa pas-

sare dell'idrogeno sullo zolfato di niccolo riscaldato a rosso, si sviluppa dell'acido zolfooso e dell'acqua, e rimane uno zolfuro contenente metà meno zolfo del precedente. È fusibile e magnetico. Il signor Berthier ha ottenuto un composto analogo riducendo lo zolfato di niccolo in un crociuolo brascato a 150.° pirometrici.

Fosfuro di niccolo.

1861. È bianco, molto fragile, non magnetico, e contiene 16 per 100 di fosfuro secondo Pelletier. Questo è probabilmente un composto di 1 at. di fosforo e di 2 at. di metallo. Si prepara col riscaldare un miscuglio d'ossido di niccolo, di carbone e di fosfato acido di calce. Si ottiene ancor meglio col gettare dei frammenti di fosforo sul niccolo riscaldato a rosso. Questo fosfuro ha comune con quello d'argento la proprietà singolare di assorbire a caldo maggior quantità di fosforo di quella che possa ritenere a freddo.

Arseniuri di niccolo.

Se ne conoscono tre. Un' arseniuro artificiale e due arseniuri naturali.

1862. *Arseniuri bibasici.* Il primo è stato osservato dal signor Berthier. Si prepara facilmente, col riscaldare l'arseniato di niccolo in un crociuolo brascato alla temperatura di un assaggio di ferro. L'acido e le base sono ridotti, ed una parte dell'arsenico si sviluppa. Rimane una colatta ben fusa di sotto arseniuro.

È grigio bianco, senza miscuglio di rosso; è fusibile, fragile; la sua frattura è granulare; è composto di

1 at. niccolo	738	oppure	61
1 at. arsenico	470		39
	1208		100.

1863. *Arseniuro. Kupfernickel.* Questa è la miniera di niccolo la più comune. Essa forma dei filoni oppure si mostra nei filoni d'argento, di cobalto e di rame. Si è specialmente in Sassonia od in Boemia che è stata osservata ed escavata. Se ne trova in Francia ad Allemont.

Il *kupfernickel* trovasi in masse di color giallo pallido misto di rosso; la sua frattura è ineguale e granulare. Fa fuoco coll'acciarino e le scintille mandano odor d'aglio. Il *kupfernickel* cristallizzato è assai raro, ma se ne trova

nell'Assia. Questo minerale è fusibile un poco, al di sotto del calor rosso, senza alterazione. Ma alla temperatura del saggio di ferro, perde nel crociuolo brascato 12 o 15 per 100 d'arsenico. La sua densità varia da 6,61 a 7,29. Possiede lo splendor metallico. Il kupfernichel è essenzialmente formato d'arseniuro semplice di niccolo contenente

1 st. niccolo	369	oppure	43.
1 st. arsenico	470		57
	839		100

Vi si incontra accidentalmente del cobalto, dello zolfo, del ferro, del rame ed altri metalli. Ecco l'analisi di quello di Allemont, fatta dal signor Berthier.

Niccolo.	39,94
Cobalto	0,16
Arsenico	48,80
Antimonio.	8,00
Zolfo	2,00
Ferro	tracce
Manganese	tracce
	98,90

1864. *Biarseniuro di niccolo*. È bianco e possiede d'altronde i caratteri generali del kupfernichel. Perde facilmente una parte del suo arsenico al calor rosso e passa allo stato di arseniuro semplice. Questo minerale è noto in Germania sotto il nome di *arsenik-nickel*. Contiene

1 st. nickel	369	oppure	28
2 st. arsenico	940		72
	1309		100

Zolfo arseniuro di niccolo.

1865. Trovasi una combinazione di questo genere nella natura, il niccolo grigio. Le arti ne forniscono una seconda in grande quantità, ed è lo *speiss*.

Niccolo grigio. Il niccolo grigio non è cristallizzato; la sua tessitura è granulare e compatta; decrepita debolmente al fuoco. Colla distillazione, fornisce dello zolfuro d'arsenico. Il signor Berzelius ha ritrovato nel niccolo grigio di Loos.

Teoricamente.			
Niccolo . . .	29,94	1 at. niccolo	369 35,5
Cobalto . . .	0,92	1 at. zolfo	201 19,3
Ferro . . .	4,11	1 at. arsenico	470 45,2
Arsenico . . .	45,37		
Zolfo . . .	19,34		1040 100,0
Silice . . .	0,90		
	100,58		

Si è dunque un composto di bizolfuro e di biarseniro di niccolo in cui una parte dello zolfuro di niccolo è supplita dallo zolfuro di ferro.

Il signor Vauquelin ha esaminato uno zolfo-arseniuro di niccolo che contiene molto zolfuro d'antimonio.

1867. *Speiss*. Lo speiss è un miscuglio di diversi zolfo-arseniri che si separano nella fabbricazione della zafra. Questo è un vetro azzurro che si ottiene col fondere della sabbia silicea, della potassa e del minerale di cobalto arrostito. Siccome l'arrostitura non è mai perfetta, così il cobalto che è sfuggito all'azione dell'aria toglie l'ossigeno alle parti di niccolo e di rame che lo avevano assorbito, e riconduce questi ultimi allo stato metallico. Questa reazione è assai vantaggiosa, poichè il vetro azzurro ne è più puro ed il niccolo non va perduto. Il niccolo ed il rame si uniscono coll'arsenico e collo zolfo, producendo dei zolfo-arseniri che vanno al fondo del crocinolo. Ecco, secondo il signor Berthier, l'analisi dello speiss.

Niccolo	49,0
Cobalto	3,2
Rame	1,6
Antimonio	tracce
Arsenico	37,8
Zolfo	7,8
Sabbia accidentale . .	0,6

100,0

Lo speiss viene posto in commercio per la preparazione del niccolo e delle sue diverse combinazioni. Si è di questa materia che si estrae sempre attualmente, ed è facile di ricavarlo a basso prezzo con uno dei processi che si indicheranno in seguito.

Sali di niccolo.

1868. Tutti i sali di niccolo sono più o meno verdi, a meno che l'acido che li forma non abbia esso medesimo un colore pronunciato come l'acido cromatico. Quelli che sono neutri dietro la loro composizione, sono sempre acidi per la carta di tornasole, quando sono solubili. Il loro sapore è zuccherino ed astringente al principio, indi acre e metallico. Anche i sali insolubili finiscono col lasciare sulla lingua un sapore metallico deciso. I sali solubili di niccolo agiscono fortemente sulla economia animale e determinano dei vomiti violenti, ma non producono la morte degli animali su cui si fa l'esperimento.

La maggior parte dei sali di niccolo passano al giallo quando si riscaldano al punto di essicarli completamente. Le loro soluzioni ben neutre producono sulla carta dei tratti che divengono gialli, quando sia riscaldata leggermente.

Il cianuro giallo di potassio e di ferro vi formano un precipitato di color bianco giallastro che tende insensibilmente al verde di pomo. Questo precipitato è solubile nell'ammoniacca, che colorisce in rosa sporco, ed a misura che questa si evapora, il precipitato si forma di nuovo e si depone in fiocchi, di color rosa fulvo, brillanti, cristallini e satinati.

Le soluzioni di niccolo rese abbastanza acide non vengono decomposte nè dal ferro nè dallo zinco. Quest'ultimo metallo può però operare una decomposizione incompleta delle soluzioni neutre, ma senza precipitare il metallo. Agisce per la sua tendenza a formare dei sali doppi col niccolo, si ossida a spese dell'acqua e precipita una parte dell'ossido di niccolo. L'idrogeno zolfurato non intorbida le soluzioni rese acide. L'ammoniacca li colorisce in azzurro, senza produrnvi alcun precipitato.

La tintura di noci di galla, forma nelle soluzioni diluite d'acqua un precipitato in fiocchi biancastri che si disciolgono in un eccesso di tintura od in un eccesso di soluzione salina. Ma in questo caso l'aggiunta di un eccesso di ammoniacca determina un precipitato fulvo carico.

A queste proprietà che sono caratteristiche e che bastano per escludere la presenza dei metalli che si trovano abitualmente col niccolo, bisogna aggiungere le seguenti.

I sali di niccolo hanno molta tendenza a formare dei sali doppi.

Gli zolfuri alcalini vi producono un precipitato nero di

zolfuro di niccolo idrato. Questo è leggermente solubile in un eccesso di zolfuro alcalino.

Vengono tutti decomposti dalla potassa o dalla soda. Si precipita dell'idrato di protossido di niccolo in fiocchi verdi pomio. Ma i sali doppi non soffrono che una decomposizione parziale per parte di questi alcali.

Zolfato di niccolo.

1869. L'acido zolforico concentrato e bollente agisce appena sul niccolo; ma l'acido zolforico diluito lo intacca facilmente col sussidio di un dolce calore. Vi è produzione di gas idrogeno. Disciolto il metallo, rimane un residuo carbonoso quando il niccolo è stato ridotto col carbone.

Lo zolfato di niccolo è di color verde smeraldo; il suo sapore è zuccherino ed astringente, indi acre e metallico. È solubile in 3 parti di acqua a 10.° Non si discioglie nè nell'etere nè nell'alcool. Si può anche precipitarlo coll'alcool dalla sua soluzione acquosa. Questo sale si cristallizza in prismi a base romba. I suoi cristalli sono di una trasparenza perfetta; esposti al sole, divengono opachi. Frantumandoli, si trovano composti di molti ottaedri. Alla temperatura di 15 o 20.°, lo zolfato di niccolo si cristallizza in ottaedri ciò che spiega questo cambiamento di forma. Si sfiorisce all'aria e diviene bianco. Abbandona la sua acqua ad un calor rosso senza decomorsi completamente. Rimane una polvere di color giallo paglia, che è uno zolfato anidro. A rosso bianco la decomposizione è completa, e rimane del protossido. Si riduce facilmente col carbone e forma dei sotto-zolfuri.

È composto di

1 at. protossido	469,75	48,38	} 100
1 at. acido	501,16	51,62	
	970,91	55,2	} 100
14 at. acqua	787,50	44,8	
1758,41			

Philips ha ritrovato 45,5 per 100 d'acqua nei prismi a base romba, e 43,8 per 100 soltanto nei prismi a base rettangolare.

Il processo il più semplice per preparare lo zolfato di niccolo consiste nel disciogliere il carbonato di niccolo nell'acido zolforico indebolito.

Zolfati doppi di niccolo.

Lo zolfato di niccolo forma molti sali doppi, la cui scoperta è dovuta a Proust. Ecco alcuni esempi.

1870. *Zolfato di niccolo e di potassa.* Questo sale si forma facilmente col mescolare lo zolfato di potassa e lo zolfato di niccolo. La soluzione fornisce dei cristalli isomorfi collo zolfato ammoniacale-magliesiano. Sono di color verde smeraldo meno carico di quello dello zolfato semplice. Il loro sapore è acre e metallico. Questo sale si discioglie in otto o nove parti d'acqua a 10.^o Non è efflorescente. Riscaldato a rosso, passa dal verde al giallo, indi al fulvo ed indi al nero. A quest'epoca, il residuo non contiene più zolfato di niccolo, essendo stato questo sale compiutamente decomposto. Il residuo consiste di zolfato di potassa e d'ossido di niccolo.

Questo zolfato doppio contiene

1 at. zolfato di potassa	1089	oppure	39,8
1 at. zolfato di niccolo	970		35,5
12 at. acqua	672		24,7
	2731		100,0

1871. *Zolfato d'ammoniaca e di niccolo.* Si ottiene come il precedente; è isomorfo con esso. Questo sale è di color verde chiaro; il suo sapore è acre e fresco nello stesso tempo. Si discioglie in quattro parti di acqua a 10.^o Con un calor rosso, si decompone interamente e lascia dell'ossido di niccolo per residuo. È formato di

1 at. zolfato di niccolo	970	oppure	37,6
1 at. zolfato d'ammoniaca	715		27,7
16 at. acqua	896		34,7
	2581		100,0

1872. *Zolfato di zinco e di niccolo.* Tapputi otteneva questo sale col disciogliere dello zinco nello zolfato acido di niccolo; ma varrebbe meglio prepararlo col semplice miscuglio di zolfato di niccolo e di zolfato di zinco. Questo sale si cristallizza come lo zolfato di niccolo semplice; è di un verde leggerissimo, si discioglie in tre o quattro parti d'acqua fredda e sfiorisce all'aria. Questo zolfato doppio non è probabilmente che un semplice miscuglio analogo a

quello che si osserva tra gli zolfati di rame e di ferro, e tra questi e lo zolfato di zinco stesso.

Selenito di niccolo.

Il selenito ancora umido è una polvere bianca, insolubile, la quale, dopo di essere essiccata, acquista un colore verde di pomo pallido. Il biselenito è solubile, e dà una massa verde rassomigliante ad una gomma.

Nitrato di niccolo.

1873. Il niccolo si discioglie nell'acido nitrico concentrato o debole con sviluppo di deossido d'azoto. Ne risulta del nitrato di protossido di niccolo, sale che si ottiene con processi più economici col trattare i minerali di niccolo. È verde, leggermente azzurrognolo. Il suo sapore si rassomiglia a quello dello zolfato; si discioglie in due parti di acqua a 10.° Sgiorisce nell'aria secca e cade in deliquescenza nell'aria umida. Si discioglie nell'alcool, ma vi cristallizza men bene che nell'acqua. I suoi cristalli sono prismi ottagonali regolari.

Il calore fa al principio perdere a questo sale la sua acqua di cristallizzazione, indi una parte del suo acido, e lo trasforma in un sotto-nitrato insolubile verde od oliva. Questo si decompone ancor esso e lascia per residuo il protossido puro o misto con un poco di perossido, secondo la temperatura adoperata.

Il nitrato neutro di niccolo contiene

1 at. protossido	469,75	40,95	} 100
1 at. acido	677,02	59,05	
1 at. nitrato secco	1146,77	62,97	} 100
12 at. acqua	675,00	37,03	
1 at. nitrato cristall.	1821,77	.	

Il sotto-nitrato di niccolo contiene, secondo Pronst, 88 per 100 di base e 12 per 100 d'acido. Questo è un nitrato decembasico.

Il nitrato di niccolo forma un sale doppio col nitrato d'ammoniaca. Questo è solubile, di un bel verde, e cristallizza in prismi ottagonali come il nitrato semplice.

Arseniato di niccolo.

1874. Rassomiglia al fosfato. Essiccato, è verde pomo pallido. Calcinato, prende momentaneamente un color giacinto, indi diviene bruno giallo o giallo chiaro e non si altera più. In questo stato, si discioglie ancora negli acidi forti, come gli acidi nitrico, idroclorico, e zolforico. Umido, si discioglie nella maggior parte degli acidi minerali. Laonde, l'acido arsenico non intorbidà le soluzioni di niccolo che contengono un acido minerale; ma precipita quelle formate con un acido organico. Si riduce facilmente col carbone. È solubile nell'ammoniaca e si decompone coi zolfuri alcalini.

Si ottiene questo sale per doppia decomposizione. Si precipita in fiocchi e qualche volta in grani cristallini. Quando si fa bollire a due o tre riprese l'arseniato di niccolo colla potassa o colla soda caustica, viene completamente decomposto.

Quando si discioglie l'arseniato di niccolo in un acido e si satura in seguito col carbonato di soda, si precipita sempre dell'arseniato sesquibasico.

L'arseniato di niccolo accompagna il knpferrnickel e sembra un prodotto della sua lenta ossidazione all'aria. È verde pomo in masse agglomerate. La composizione di questo sale è eguale a quella dell'arseniato artificiale preparato per doppia decomposizione. Entrambi sono allo stato di arseniato sesquibasico composto di

3 at. protossido di niccolo	1407	oppure	49,6
1 at. acido arsenico	1440		50,4
	2847		100,0

Ecco l'analisi dell'arseniato di niccolo d'Allemont fatta dal signor Berthier.

Protossido di niccolo . . .	35,2
Id. di cobalto . . .	2,5
Acido arsenico . . .	36,8
Acqua . . .	25,5
	100,0

Contiene un atomo d'arseniato e 18 atomi d'acqua.
Tutti gli arseniati di niccolo sono solubili nell'ammo-

niaca. Quando si aggiunge alla soluzione un eccesso di potassa, si decompongono, si precipita del niccolato di potassa, e rimane in soluzione dell'arseniato di potassa. Non si può far uso dell'idrozolfato d'ammoniaca per analizzarle, lo zolfuro di niccolo essendo solubile nell'idrozolfato d'ammoniaca.

Arsenito di niccolo.

1875. L'arsenito di niccolo ha dei caratteri analoghi ai soli precedenti, ma lascia sviluppare dell'acido arsenioso col calore. Si trova in natura un arsenito sesquibasico di niccolo combinato con 18 atomi d'acqua. È probabile che l'arsenito artificiale possieda la stessa composizione.

Fosfato di niccolo.

1876. Ottenuto per doppia decomposizione, è verde biancastro, fioccoso od anche cristallino quando è formato con liquori caldi. In quest'ultimo caso, si presenta spesso in grani brillanti di un bel verde. È insolubile nell'acqua, ma solubile negli acidi forti come anche nell'acido fosforico. Si decompone facilmente col carbone.

L'acido fosforico concentrato esercita poca azione sul niccolo, ma l'acido fosforico debole e bollente lo discioglie con sviluppo di gas idrogeno.

Il fosfato di niccolo è solubile nell'ammoniaca. Portando il liquore all'ebollizione, l'alcali si sviluppa in parte, la soluzione si intorbida, e si precipitano dei fiocchi di color verde biancastro che constano di sotto-fosfato doppio di niccolo e d'ammoniaca.

La potassa o la soda caustica in grande eccesso e posta più volte in contatto col fosfato, non gli fanno subire che una decomposizione parziale, anche col favore di una ebollizione prolungata.

Silicato di niccolo.

1877. Il silicato di niccolo è un minerale noto col nome di pimelite che accompagna il crisoprasio; è verde di pomo e si presenta sotto forma di una sostanza terrosa senza apparenza cristallina. Gli acidi lo intaccano facilmente. Non è giammai puro. Klaproth ha trovato nella pimelite del villaggio di Kosemütz, nella Bassa-Slesia:

Silice	35,0
Niccolo.	15,6
Allumina	5,0
Magnesia	1,2
Calce	0,4
Perossido di ferro . . .	4,7
Acqua	38,1
	100,0

Vi è senza dubbio un silicato doppio d'allumina e di ferro misto con quello di niccolo.

Borato di niccolo.

1878. L'acido borico non agisce sul niccolo. Col sussidio della ebollizione, si combina col protossido; ma val meglio preparare il borato colla doppia decomposizione. Questo sale è insolubile nell'acqua; gli acidi potenti lo sciolgono facilmente. È di color verde biancastro.

Carbonato di niccolo.

I carbonati di niccolo non si disciolgono nell'acqua; ma sono solubili nei carbonati alcalidi. Se ne ottengono facilmente per doppia decomposizione, due varietà. Questi sali si decompongono facilmente al fuoco, e se si opera la calcinazione all'aria, lasciano un residuo di perossido.

1879. *Carbonato bibasico.* Quando si decompone una soluzione di niccolo col carbonato di soda, si forma un precipitato di un bel verde di pomo tendente un poco al giallo. Il colore persiste dopo l'essiccamento. Il signor Berthier ha ritrovato in questo sale

		Exp.
1 at. protossido	469	47,5
1 at. acido carb.*	137	14,0
7 at. acqua	392	38,5
	998	100,0

1880. *Carbonato sesquibasico.* Questo sale si ottiene col trattare col bicarbonato di soda una soluzione qualunque di niccolo. Il precipitato è bianco verdastro, assai leggero e non si altera punto coll'essiccazione. Il signor Berthier vi ha ritrovato.

		Exp.
2 at. protossido	938	48,3
3 at. acido carb.	411	21,0
10 at. acqua	562	30,7
	1911	100,0

Preparazione del niccolo.

Il niccolo si estrae sempre dal Kupfernickel o dello speiss. In queste due sostanze è associato coll'arsenico, collo zolfo, col cobalto e col ferro, sostanze cui trovansi uniti spesso altri metalli, e specialmente il rame, l'antimonio ed il manganese. La separazione completa dell'arsenico o del cobalto non può ottenersi che col mezzo di operazioni diligenti. Questo problema ha eccitato numerose ricerche, ma è compintamente risolto coi diversi metodi dovuti per la maggior parte alle ricerche del signor Berthier, che ha pubblicato sul niccolo molte osservazioni assai interessanti. Noi passeremo in rivista i diversi processi posti in uso per la preparazione del niccolo.

1881. *Processo di Tupputi.* Si riduce lo speiss in polvere e si mette in contatto con due parti e mezzo di acido nitrico a 32.^o diluito con un volume d'acqua eguale al suo. L'azione si manifesta a poco a poco, e col sussidio di un calor dolce la materia si discioglie interamente. Si sviluppa del deutossido d'azoto in abbondanza. Col riposo il liquore lascia deporre alcuni fiocchi di sostanze terrose e di zolfo. Ritiene in soluzione tutti i metalli in istato di zolfati, d'arsenati o di nitrati. Vi si trova pure una parte considerevole d'arsenico allo stato d'acido arsenioso.

La soluzione filtrata, e concentrata al quarto del suo volume, lascia deporre una grande quantità di acido arsenioso in cristalli distinti. Si filtra per separarli e si lavano con un poco d'acqua fredda.

Si evapora di nuovo il liquore per espellerne un poco di acqua e d'acido nitrico, e mentre è ancora caldo, vi si versa una soluzione di carbonato di soda del commercio, goccia a goccia, avendo cura di agitare vivamente per facilitare lo sviluppo d'acido carbonico e per rendere la reazione uniforme. A misura che l'eccesso d'acido del liquore si trova neutralizzato, gli arsenati che contiene si depongono nell'ordine della loro minore solubilità. L'arseniato di perossido di ferro si precipita pel primo indi l'arseniato di cobalto e quello di rame, in fine l'arseniato di niccolo.

Il primo deposito che si forma consta dunque di fiocchi di color bianco giallastro di arseniato di perossido di ferro. Si ottengono in seguito dei fiocchi di un bel color rosa: questo è l'arseniato di cobalto misto con un poco di arseniato di rame o d'arseniato di manganese.

Se è facile di separare esattamente l'arseniato di perossido di ferro, non è così dell'arseniato di cobalto: quando la maggior parte è separata, si ottiene simultaneamente un deposito d'arseniato di cobalto e di arseniato di niccolo. Il precipitato diviene verde pallido, e secondo che si spinge più o meno avanti l'operazione, la separazione del cobalto è più o meno completa.

Resta nel liquore dell'arseniato e dello zolfato o del nitrato di niccolo, misto con qualche traccia di cobalto. Si diluisce con molt'acqua e vi si fa passare una corrente d'idrogeno zolfurato. Questo gas sarà senza azione sul niccolo o sul cobalto quando il liquore sia sufficientemente acido; agirà al contrario sull'acido arsenico e produrrà un precipitato fioccoso di perzolfuro d'arsenico. A capo di qualche tempo il liquore dunque si intorbidia e si producono dei fiocchi di un bel giallo. Tutto l'arsenico è separato quando il liquore esala un forte odore d'idrogeno zolfurato dopo di essere stato filtrato, e quando a capo di 24 ore non si è manifestato alcun deposito di zolfuro d'arsenico.

La soluzione deve essere evaporata di nuovo per espellere l'eccesso d'acido idrozolfurico. Quando ne è ben purgata, si diluisce con acqua e vi si versa un eccesso di carbonato di soda. Si precipita un carbonato bibasico di color verde pallido. Questo carbonato potrebbe ritenere un poco di cobalto, ma si indicherà più sotto i mezzi opportuni per isbarazzarlo.

Si abbrevierebbe molto questo trattamento col disciogliere ad un tempo nell'acqua regia dello speiss con una quantità di ferro maggiore di quella che si richiede per trasformare tutto l'arsenico in arseniato. Un saggio in piccolo basterebbe per determinarlo. La soluzione acida non conterrebbe dell'acido arsenioso. Trattato col carbonato di soda, formerebbe successivamente dell'arseniato di perossido di ferro, dell'idrato di perossido di ferro, del carbonato di rame, del carbonato di cobalto, finalmente un miscuglio di carbonato di cobalto e di carbonato di niccolo. La soluzione così depurata fornirebbe in fine del carbonato di niccolo quasi puro come la precedente.

1882. *Primo processo del signor Berthier.* Si pesta il *kupfernickel* e si lava per separarne tutte le sostanze ter-

rose. Si arrostitisce lo schlich, avendo cura di riscaldare poco al principio, onde non si fonda, e lo si rimescola continuamente. A misura che l'arrostitura procede avanti, si aumenta il fuoco sino a render rossa la materia. Quando i vapori d'acido arsenioso cessano di svilupparsi, si aggiunge della polvere di carbone; una gran parte dell'arseniato formato si decompone, passa allo stato di arsenito che si distrugge esso pure, ed i vapori d'acido arsenioso ricompajono. Si ripete più volte l'aggiunta.

Quando si è fatto sviluppare in tal modo più che si può l'arsenico, si fa bollire la materia con acqua regia sino a soluzione completa. Si evapora il liquido a siccità, con un calor dolce, e si riprende il residuo coll'acqua. Rimane molto arseniato di antimonio. Si aggiunge alla soluzione del carbonato di soda, sinchè vi si forma un precipitato scolorato. Si è ancora dell'arseniato d'antimonio che si depone; verso la fine, contiene un poco di arseniato di cobalto e di arseniato di niccolo; ma il colore che questi possiedono permette di scoprirne la presenza tosto che si precipitano in quantità notevole.

Il liquore non contiene allora che del cobalto, del niccolo e dell'acido arsenico. Vi si aggiunge del percloruro di ferro, ed io seguito del carbonato di soda. Si precipita da prima dell'arseniato di perossido di ferro che è bianco, un poco giallastro. Quando vi è un eccesso conveniente di percloruro di ferro, si depone in seguito dell'idrato di perossido col suo color giallo bruno ordinario. Bisogna che vi sia eccesso di percloruro per essere certi di aver separato tutto l'acido arsenico.

Non rimane allora che del cobalto e del niccolo. Si aggiunge a poco a poco del carbonato di soda. Si ottiene un deposito rosa di carbonato di cobalto e si sospende tosto che acquista una tinta verde. Si raccoglie questo precipitato sopra un filtro. Si aggiunge in seguito una nuova quantità di carbonato di soda; si forma un precipitato che contiene il restante del carbonato di cobalto, e del carbonato di niccolo. Si saggia di tempo in tempo il liquore, e quando non contiene più cobalto, si cessa di aggiungere del carbonato di soda. Si filtra e si mette a parte il precipitato misto di cobalto e di niccolo, che merita un nuovo trattamento.

Finalmente, si fa bollire il liquore filtrato con un eccesso di carbonato di soda, e si ha del carbonato bibasico di niccolo purissimo.

1883. *Secondo processo del signor Berthier.* Si riduce lo speiss in polvere fina, e si arrostitisce sino a che non se

ne sviluppano più vapori arsenicali, avendo cura di moderare il fuoco al principio dell'operazione a causa della grande fusibilità della materia. Si aggiunge al prodotto arrostito una quantità conveniente di ferro metallico. Bisogna che vi sia sufficiente quantità di ferro perchè tutto l'arsenico sia trasformato in arseniato di perossido. Se ne determinano le dosi con un saggio preventivo. Si fa disciogliere il tutto nell'acqua regia bollente, e si evapora a siccità. Il residuo ripreso coll'acqua lascia indietro una grande quantità d'arsenato di perossido di ferro.

Il liquore filtrato o decantato ne contiene ancora, ma con una aggiunta moderata di carbonato di soda, questo si depone. Si sospende la reazione tosto che il deposito diviene verdastro.

Il liquore contiene ancora del rame, del cobalto e del niccolo. Si rende acido e vi si fa passare una corrente di idrogeno zolfurato. Tutto il rame si depone allo stato di zolfuro di rame.

Si separa nel modo già detto, il cobalto ed il niccolo.

1884. *Terzo processo del signor Berthier.* Si era sempre considerata la separazione dell'arsenico come assai difficile nel trattamento delle miniere di niccolo, ma le reazioni dell'arsenico essendo meglio note, è divenuto facilissimo di procurarsi del niccolo puro col mezzo dell'arseniuro di niccolo. Il signor Berthier ha dunque cercato di sbarazzare le miniere di niccolo da tutti gli altri corpi per ricondurli allo stato di arseniuro puro.

Si giunge all'intento col fondere lo speiss col litargirio, col nitrato di piombo, collo zolfato di piombo o col nitrato di potassa a dosi convenienti. Questi diversi reattivi agiscono sui metalli contenuti nello speiss e li ossidano successivamente nell'ordine della loro più facile ossidabilità. Il ferro, il rame, il cobalto si ossidano prima del niccolo; l'arsenico ed il niccolo si concentrano dunque nel bottone metallico.

Per trattare lo speiss col litargirio, si riduce in polvere fina e si mescola con due volte il suo peso di litargirio. Si pone il tutto in un crociuolo che si riscalda rapidamente ad un buon calor rosso. Il crociuolo raffreddato presenta una culatta di piombo, una culatta di speiss affatto simile al primo in quanto all'aspetto, ed una scorie grigia nera od azzurrognola che contiene gli ossidi dei metalli stranieri con una certa quantità di ossido di niccolo. Se il nuovo speiss contenesse ancora del cobalto, bisognerebbe rifonderlo con una o due parti di litargirio; si avrebbe allora una culatta d'arseniuro di niccolo puro, 100

parti di speiss del commercio forniscono 50 o 60 parti d'arseniuro. Le scorie, e specialmente quelle del secondo trattamento, non debbono essere rigettate. Si mescolano con 5 o 6 per 100 di carbone e si riscaldano nel crociuolo. Ne risulta una culatta di piombo ed un nuovo speiss che viene ancor esso sottoposto all'azione del litargirio.

Il trattamento col nitrato di piombo si fa col fondere due volte di seguito lo speiss col suo peso di nitrato di piombo. Non si ottiene del piombo metallico ma soltanto una culatta di arseniuro di niccolo ed una scorie.

Lo zolfato di piombo ed il nitrato di potassa agiscono nella stessa maniera; ma la reazione è meno regolare e la perdita più notevole. Sembra che il litargirio dia migliori risultamenti.

Col mezzo dell'arseniuro di niccolo puro riesce assai facile di completare il trattamento con uno dei processi seguenti:

1885. *Processo di Wöhler*. Questo è il più semplice di tutti. Riposa sulla proprietà ben nota che l'arsenico possiede di dare origine a zolfuri capaci di far le funzioni d'acido coi zolfuri alcalini. Per trasformare l'arsenico in zolfuro, si fa uso del perzolfuro di potassio o di sodio, che è uno zolfurante assai energico pei corpi capsci di trasformarsi in zolfuri acidi.

Si mette in un crociuolo di Asia un miscuglio di una parte di knpfenickel in polvere finissima, di tre parti di carbonato di potassa e di tre parti di zolfo. Si copre il crociuolo e si riscalda il miscuglio lentamente da prima per evitare l'effervescenza prodotta dallo sviluppo troppo rapido d'acido carbonico. Si porta in seguito la temperatura a rosso, a fine di mettere la massa in fusione. Dopo il raffreddamento si rompe e si stempera nell'acqua. Si discioglie dello zolfuro doppio d'arsenico e di potassio, e si depone dello zolfuro di niccolo in pagliette cristalline di un bel colore giallo d'oro collo splendor metallico. Se la miniera non conteneva che dell'arsenico e del niccolo la separazione sarebbe perfetta. Ma il ferro, il rame ed il cobalto zolfurandosi rimangono col niccolo.

L'antimonio, al contrario, accompagna l'arsenico. Lo zolfuro di niccolo puro è deturpato dallo zolfuro di ferro, di rame e di cobalto si depone sempre in pagliette. Si lavano per decantazione coll'acqua calda.

Si discioglie questo zolfuro di niccolo in un miscuglio d'acido zolfurico e d'acido nitrico. Il liquore contiene del ferro, del rame e del cobalto, che si separa facilmente il primo col carbonato di soda, il secondo coll'idrogeno

zolfurato, il terzo con uno dei processi esposti più abbasso.

Il signor Berthier si è servito utilmente dello stesso processo e lo ha applicato all'arseniuro di niccolo puro. Fonde insieme una parte di arseniuro, una e mezzo di carbonato di soda e due di zolfo, per fare la separazione a primo colpo. Ma considera il risultamento come più sicuro, dividendo l'operazione. Adopera allora una parte di arseniuro, mezza parte di carbonato ed una parte di zolfo. Operata la fusione, reitera lo stesso trattamento sulla sostanza metallica ben lavata.

Sciogliendo questo zolfuro nell'acido zolforico, evaporando a secco e calcinando la massa a rosso, si ottiene dell'ossido di niccolo puro.

1886. *Processo di Liebig*. Si torrefa con molta cura il minerale di niccolo, o il kupfernichel, ossia anche lo speiss. Si mescola colla metà del suo peso di fluoruro di calcio; si mette il tutto in una caldaja di piombo con tre o tre parti e mezzo di acido zolforico, e si riscalda lentamente. Quando la temperatura del miscuglio ha oltrepassato il 100., la massa si inspessisce e si attacca facilmente al fondo della caldaja, ciò che si deve evitare rimiscolando diligentemente. Si sviluppano molti vapori di fluoruro d'arsenico, e si deve, per evitare ogni pericolo, operare sotto un cammino con una forte corrente d'aria.

Si estrae la massa quando è secca, si rompe in grossi pezzi, e si calcina leggermente con molta precauzione, in un forno a riverbero, per espellere soltanto l'eccesso d'acido zolforico; si fa disciogliere in seguito nell'acqua calda, e dopo di averne separato la zolfata di calce si sbarazza il liquore dei metalli stranieri con uno dei processi indicati superiormente. Il liquore è spogliato interamente dell'arsenico.

Si può disciogliere il minerale arrostito nell'acido zolforico, cui siasi aggiunto un quinto di nitro, e mescolarvi in seguito lo spato-fluore seguendo sempre lo stesso andamento. La soluzione contiene allora il ferro allo stato di perossido ciò che facilita la separazione.

1887. Se la preparazione del niccolo ha per oggetto quella della lega di ottone e di niccolo, nota sotto il nome di *packfong* od *argentane*, basta evaporare la soluzione di zolfato di niccolo sino a siccità, di decomporre per calcinazione e di ridurre l'ossido di niccolo contenente del ferro col carbone. La piccola quantità di zolfato di calce che vi si trova non è punto nociva. Questo metodo si fonda sopra ciò che l'acido zolforico non trasforma l'ar-

senico che in acido arsenioso, e sopra ciò che questo si decompone in presenza dell'acido idro-fluorico in fluoruro d'arsenico assai volatile ed in acqua.

Preparazione del niccolo.

1889. Quando si è ottenuto dell'ossido di niccolo con uno dei processi descritti, è facile di estrarne il metallo.

Si può in fatti ridurre quest'ossido col mezzo del gas idrogeno ad un calor dolce. Il niccolo che si ottiene in tal modo è in polvere, ma è perfettamente puro.

Si può ancora trasformare il niccolo in ossalato e sottoporre quest'ultimo alla distillazione in vasi chiusi. Si sviluppa del gas carbonico e rimane del niccolo puro e polveroso.

Si fonde in seguito il niccolo così preparato al fuoco di una buona fucina in un crociuolo che contiene un poco di vetro o di borace per impedire la sua ossidazione.

Si ottiene spesso il niccolo col ridurre i suoi ossidi col mezzo del carbone. A questo effetto si forma coll'ossido, con nero di fumo e con olio una pasta solida che si riduce in palle. Queste venendo poste entro crociuoli brascati che si sottopongono al calore di una buona fucina, forniscono dei globetti di niccolo. Ma il metallo trovasi combinato con un poco di carbonio. Si trova in oggi nel commercio del niccolo quasi puro destinato alla preparazione del packfong.

1890. Il niccolo è un metallo destinato a ricevere delle applicazioni assai utili. Il consumo del packfong, da lungo tempo considerevolissimo nella China, comincia a diffondersi in Europa. Questa è una lega di rame, niccolo e zinco analoga all'argento pei suoi caratteri fisici.

Si prepara anche sotto il nome di acciaio meteorico un bellissimo acciaio damascato allegando il niccolo coll'acciajo ordinario. Il signor Fischer di Schaffusa, ne ha versato nel commercio. Questo acciaio prende il più bel pulimento, si damasca benissimo, e possiede tutti i caratteri di un acciaio di eccellente qualità.

Analisi dei prodotti niccoliferi.

1891. Il signor Berzélius avendo sottoposto da una attenta discussione i metodi coi quali si possono analizzare le miniere di niccolo, si è fermato al processo seguente che abbraccia ad un di presso tutti i casi particolari che noi dobbiamo qui considerare. Questa è l'analisi di un minerale contenente dello zolfo del ferro, del rame, del-

l'arsenico, del cobalto, del piombo, dell'antimonio del niccolo e dell'argento.

Il signor Berzélius intacca questo minerale col cloro. La sostanza tutta viene posta in un tubo di vetro affilato la cui punta pesca in un fiasco che contiene dell'acqua. Si può far uso di un tubo a cui siansi formate due bolle, l'una per contenere il minerale, l'altra per condensare i cloruri poco volatili che si produrranno. L'estremità del tubo va a pescare nell'acqua del fiasco che porta un lungo tubo per lo sviluppo del cloro in eccesso.

Si ottiene il cloro col mezzo del perossido di manganese, del sal marino e dell'acido zolforico diluito con acqua, senza riscaldare il pallone. Con questo mezzo il cloro è più facile ad essiccarsi; del resto si fa essiccare col costringerlo a passare a traverso ad un fiasco di cloruro di calcio. L'operazione deve essere condotta con lentezza; essa dura da sei ad otto ore. Il minerale non viene completamente intaccato; ma passato questo termine, la quantità che il cloro può intaccare diviene quasi insensibile. I cloruri d'antimonio, d'arsenico e di zolfo si raccolgono nel fiasco contenente dell'acqua. Il cloruro di ferro meno volatile si condensa nella seconda bolla. Siccome vi può essere una parte di cloruri più volatili che siansi condensati con lui, così si riscalda dolcemente questa seconda bolla ed il tubo in tutta la sua lunghezza per isforzarli a raccogliersi nel fiasco.

1893. La massa che rimane nelle bolle o nel tubo contiene del minerale non intaccato, del cloruro di niccolo, del protocloruro di ferro, del cloruro d'argento, del cloruro di piombo, del cloruro di cobalto e del cloruro di rame. Queste sostanze trovansi nella prima bolla. La seconda ed il resto del tubo contengono del percloruro di ferro. Si mette il tubo nell'acqua con un poco d'acido nitrico, sia per favorire la soluzione del cloruro di piombo, sia per ricondurre il ferro allo stato di percloruro. Si riscalda e si filtra. Ciò che l'acqua non discioglie consta di cloruro d'argento e di minerale intatto. Si separa il cloruro d'argento coll'ammoniaca.

La soluzione acida contiene dei cloruri di ferro, di niccolo, di rame, di piombo e di cobalto. Si precipita il piombo coll'acido zolforico, si evapora a secchezza per espellere l'eccesso d'acido e si ha lo zolfato di piombo riprendendo coll'acqua. Si precipita il ferro con del carbonato di ammoniaca versato goccia a goccia. Si aggiunge in seguito al liquore un eccesso di acido zolforico, e si precipita il rame coll'idrogeno zolfurato. Si fa bollire il

liquore residuo per espellere l'idrogeno zolfurato; vi si versa dell'ammoniaca in eccesso per ridisciogliere gli ossidi di cobalto e di niccolo. Si diluisce la soluzione con acqua bollente in un fiasco chiuso. Vi si aggiunge in seguito della potassa caustica; che produce un precipitato verde di ossido di idrato di niccolo. Si continua l'aggiunta della potassa sino a che la soluzione, che è azzurra, passa al rosa. Si ottura il fiasco e si lascia riposare. L'idrato di niccolo si precipita purissimo. Il liquore rosa venendo evaporato per espellere l'ammoniaca, l'idrato di cobalto si depone.

1893. Il liquore acido del fiasco contiene i cloruri volatili. Quando l'operazione è stata condotta lentamente, esso non contiene cloruro di ferro. Nel caso contrario ve ne è un poco. Per semplificare la cosa, lo supporremo esente di ferro. Si porta all'ebollizione per espellere l'eccesso di cloro. Questo liquore viene intorbidato dall'acido antimonioso e dallo zolfo. Si filtra per raccoglierlo. Questo deposito messo in ebollizione con dell'acido nitrico, fornisce dell'acido antimonioso puro ed un liquore caricato d'acido zolfurico che si dosa colla barite.

Il liquore separato dal primo deposito contiene degli acidi idroclorico, zolfurico ed arsenico. Si satura con ammoniaca per assicurarsi che gli acidi non ritengono cosa alcuna in soluzione. Si aggiunge dell'acido nitrico in eccesso e si precipita l'acido zolfurico col cloruro di bario. Lo zolfato di barite viene raccolto e pesato. L'arsenato di barite rimane disciolto nell'eccesso d'acido. Si sbarazza il liquore di tutta la barite coll'acido zolfurico e si filtra. Esso non contiene ora che l'acido arsenico.

Nel capitolo seguente si troveranno esposti i metodi coi quali si può separare il niccolo dal cobalto in tutti i casi possibili. Quello esposto in questo articolo non è opportuno che nei miscugli in cui trovasi molto niccolo e poco cobalto.

1894. Il niccolo può venir separato dalla maggior parte de' metalli col tener conto delle proprietà seguenti.

L'idrogeno zolfurato non lo precipita dalle sue soluzioni rese acide. Il rame, il piombo, l'argento ecc., possono venir separati in conseguenza di questa proprietà.

Un eccesso d'ammoniaca ridiscioglie il precipitato che questo alcali produce al principio nelle soluzioni di niccolo. Questa reazione può qualche volta essere posta a profitto, ma bisogna garantirsi dalla produzione de' niccolati insolubili che l'ammoniaca non ridiscioglie sempre.

I carbonati alcalini, aggiunti goccia a goccia fanno pre-

cipitar sempre gli ossidi diversi prima dell'ossido di niccolo.

Il cloro converte l'ossido di niccolo in perossido insolubile. Questa reazione viene posta a profitto tutte le volte che il niccolo è misto con un ossido il cui metallo può unirsi col cloro, mentre l'ossigeno si porta sul niccolo.

L'acido acetico non si separa dal niccolo così facilmente come dagli ossidi indifferenti. Laonde, facendo evaporare una soluzione di niccolo e di uno di questi ossidi, il residuo ripreso coll'acqua può fornire dell'acetato di niccolo puro.

CAPITOLO SETTIMO

COBALTO. COMPOSTI BINARI E SALINI DI QUESTO METALLO.

1895. **IL** cobalto incontra nella natura sotto forme assai variate. Fa parte allo stato di lega di quasi tutti i ferri meteorici. Ma del resto, nei terreni noti alla superficie del globo, non fu giammai osservato allo stato metallico, nè allo stato di lega.

Vi si ritrova allo stato di cobalto zolfurato corrispondente al perossido; di cobalto arsenicale che contiene diverse specie; d'arsenio-zolfuro e d'arseniato di cobalto. Incontra inoltre l'idrato di perossido di cobalto spesso combinato coll'ossido di manganese; in natura trovasi anche lo zolfato di cobalto.

I prodotti d'arte forniti del cobalto sono l'ossido di cobalto, il bleu d'azzurro, il bleu di Thénard, i bleu sulla porcellana, sui vetri, e sugli smalti. Il cobalto venne adoperato nella fabbricazione del vetro per colorirlo in bleu nel 1540. In seguito venne applicato generalmente per colorare i vetri e le stoviglie. Ma il bel colore azzurro che fornisce fu per lungo tempo preparato colle miniere di cobalto senza conoscerne la natura. Il cobalto metallico è stato ottenuto nel 1733 da Brandt.

Questo metallo ha molta analogia col niccolo. Laonde essi trovansi quasi sempre uniti. Vi sono poche miniere di cobalto senza niccolo e di niccolo senza cobalto. La separazione di questi due metalli non è facile ad ottenersi, ma può riuscire esatta.

Il cobalto purissimo è bianco ed acquista facilmente il pulimento; ha un odore sensibile. La sua densità è eguale a 8,538 secondo Tassaert ed Haüy, ed a 8,7 secondo Lam-

padijs. Il cobalto puro dovrebbe essere duttile quanto il ferro, ma sino ad ora venne sempre ottenuto combinato con un poco di carbonio. Quello che si prepara col ridurre l'ossido col carbone è semi-duttile; ha una frattura ineguale e storta. Allo stato di purezza non si conosce il suo grado di fusibilità; combinato col carbonio, si fonde ad un di presso alla stessa temperatura del ferro. Il cobalto è assolutamente fisso; è magnetico, ma meno del ferro sul rapporto di 5 : 8 o di 6 : 9 secondo Wollaston.

L'aria secca non ha alcuna azione sul cobalto; l'aria umida fa passare la sua superficie allo stato di idrato di perossido. Col sussidio del calore, il cobalto si ossida facilmente. Riscaldato a rosso, assorbe rapidamente l'ossigeno; non decompone l'acqua alla temperatura ordinaria ma la decompone a calor rosso.

Col sussidio degli acidi, può decomporre l'acqua a freddo, con isviluppo di gas idrogeno. Questo metallo viene facilmente disciolto dagli acidi. Gli ossidi di cobalto si riducono facilmente coll'idrogeno a calor rosso cupo. Si ottiene il metallo in polvere grigia. Vengono pure facilmente ridotti col carbone, ma allora il cobalto ridotto si combina con alcuni centesimi di carbonio al modo del ferro.

Protossido di cobalto.

1896. Il protossido di cobalto è grigio chiaro, leggermente verdastro. È polveroso. Quando viene esposto al calore, assorbe l'ossigeno dell'aria e si trasforma in perossido, producendo uno sviluppo di calore e di luce. È solubile solo negli acidi forti. L'acido nitrico e l'acido zolfurico lo disciolgono con isviluppo di calore. L'acido idroclorico lo discioglie pure senza che si sviluppino del cloro. Si è a questo indizio che si riconosce la purezza del protossido, poichè la più piccola traccia di perossido produce uno sviluppo di cloro assai sensibile. L'ammoniaca non può discioglierne che delle tracce quando si opera senza il contatto dell'aria. Si colorisce debolmente in rosa. Ma col contatto dell'aria, e specialmente dell'acido carbonico, la soluzione ha luogo rapidamente e si produce un carbonato doppio.

Il protossido di cobalto dà origine ad un idrato che è bleu a freddo e nel momento della precipitazione, ma che passa facilmente al rosa foglia morta coll'ebollizione ed anche col tempo. Questo idrato non si decompone a 100°. È dunque abbastanza stabile. Esposto all'aria cangia di colore, diviene uliva e si trasforma in un miscuglio di

carbonato di protossido e d'idrato di deutossido, Quando non è alterato, si discioglie assai bene in tutti gli acidi. L'ammoniacca agisce su di esso ma col contatto dell'aria, poichè allora assorbe l'acido carbonico o l'ossigene disciogliersi. Il carbonato d'ammoniacca può disciogliersi completamente e formare un carbonato doppio di protossido di cobalto e d'ammoniacca. Questo idrato forma una soluzione azzurra colla potassa caustica; ma la combinazione è disfatta dall'acqua aggiuntasi in grande quantità; si distrugge egualmente all'aria perchè l'ossido passa al massimo e diviene insolubile nella potassa. Il carbonato di potassa discioglie pure questo idrato e si colorisce in rosa.

Il protossido e l'idrato di cobalto sono composti di

1 at. cobalto	369	78,68	} 100
1 at. ossigeno	100	21,32	
1 at. protossido	469	80,7	} 100
2 at. acqua	112	19,3	
1 at. idrato	581		

1897. Il protossido di cobalto non incontrasi in natura. Si prepara colla decomposizione del carbonato col mezzo del calore. Si opera questa decomposizione in una storta, e si espelle tutta l'aria che contiene col mezzo di una corrente di acido carbonico, prima di riscaldare. Quando la decomposizione è completa, si lascia raffreddare interamente la storta, senza contatto dell'aria, prima di estrarne il protossido. Senza di questa precauzione, esso potrebbe prender fuoco e si trasformerebbe in perossido.

L'idrato di cobalto si ottiene coll'infiltrare goccia a goccia una soluzione di qualche sale di cobalto in una soluzione bollente di potassa caustica. Si può conservarlo unido entro fiaschi pieni di acqua bollita. Si può conservarlo anche a secco; ma allora bisogna essiccarlo rapidamente, e chiuderlo entro fiaschi ben otturati.

Il protossido di cobalto si discioglie facilmente nel fuso vetroso che colorisce in azzurro carico. Si è senza alcun dubbio di tutti gli ossidi coloranti quello che può dar colore alla maggior quantità di vetro. Il colore azzurro che comunica al borace offre un eccellente mezzo di analisi; permette di riconoscere la presenza di tracce di cobalto, quasi impercettibili alla vista.

1898. Si è col mezzo del protossido di cobalto che si colorisce la porcellana ed il vetro in azzurro. Si è anche col mezzo di questo ossido che si ottiene il *bleu* di *Thénard*.

Il protossido di cobalto si combina facilmente con diversi ossidi, e fa le funzioni ora di base, ora di acido.

L'onde forma coll'allumina una combinazione azzurra che è essenzialmente la base dell'azzurro di Thénard. Per ottenere l'alluminato di cobalto, si mescola una soluzione d'allumina affatto esente di ferro con una soluzione di cobalto, e si fa precipitare il tutto col carbonato di soda. Si riscalda il precipitato a rosso e la sua tinta rosa si cangia in un colore azzurro purissimo e molto ricco. La sua tinta passa sgradatamente al violetto alla luce artificiale. Questa reazione serve a riconoscere la presenza dell'allumina nei saggi al cannello. Basta riscaldare la sostanza che si suppone alluminosa dopo di averla inumidita con una soluzione di nitrato di cobalto. Essa acquista col calore del cannello un colore azzurro più o meno intenso.

Il protossido di cobalto si combina a calor rosso colla magnesia. Il composto è rosa. Se ne fa uso per riconoscere la presenza della magnesia nei minerali. Si riscalda col cannello la sostanza magnesiaca, dopo di averla inumidita con una goccia di nitrato di cobalto. Purchè non vi sia nè allumina nè ossidi metallici, la tinta rosa si sviluppa. Essa non è mai molto intensa.

Evvi uno zinco di cobalto che è di un bellissimo verde. Questo è il *verde di Rinmann*. Si ottiene col far precipitare col carbonato di soda una soluzione di zolfato di zinco e di zolfato di cobalto. Bisogna evitare la presenza dei sali di ferro. Il precipitato, lavato e calcinato, prende la tinta verde. Per ottenere una tinta carica, si prendono parti eguali dei due sali. Ma si possono mettere per una parte di zolfato di cobalto, due o tre parti di zolfato di zinco.

Perossido di cobalto.

1898. Il perossido di cobalto è nero, quando è cristallizzato od è in masse un poco coerenti. Colla polverizzazione il suo colore si schiarisce, passa al bruno ed acquista la tinta della terra d'ombra. Forma coll'acqua un idrato bruno nero. Quest'ossido è inalterabile all'aria, ma viene ricondotto allo stato di protossido col calore. Richiedesi una temperatura quasi bianca per la sua decomposizione completa. Si discioglie negli acidi potenti col sussidio del calore; vi è sviluppo di ossigeno, e si formano dei sali di protossido. Si è in tal modo che agiscono l'acido nitrico e l'acido zolfurico.

Cogli acidi capaci di assorbire dell'ossigeno, si formano

dei sali di protossido senza sviluppo di ossigeno. Si è in tal modo che si comportano l'acido zolfoso e l'acido iponitrico. L'acido idroclorico dà un cloruro e del cloro anche a freddo.

La potassa, l'ammoniaca non hanno azione su di lui. Sembra però che l'ammoniaca possa discioglierlo riconducendolo allo stato di protossido, ma allora vi è sviluppo di gas azoto. Se vi si aggiunge dello stagno, l'ammoniaca lo discioglie più prontamente, venendo la sua riduzione allo stato di protossido facilitata dall'ossidazione dello stagno.

Il perossido di cobalto colora facilmente il flusso alla maniera del protossido. Il calore e l'influenza del fondente lo fanno passare a questo stato con rapidità.

Si ottiene il perossido di cobalto col riscaldare il protossido in contatto dell'aria ad una temperatura moderata. Sembra anche che con questo processo si possa ottenere un ossido cristallino in pagliette di un bel nero di velluto. Questo prodotto si fabbrica dove si prepara il cobalto, riscaldando a lungo il protossido nei crociuoli di terra.

Si ottiene anche col decomporre il nitrato di cobalto col calore. Sino a tanto che la soluzione del nitrato è diluita, non si intorbida punto; ma a misura che si concentra vi si formano delle croste nerastre di perossido. Quando il nitrato è secco e si continua a riscaldare, si sviluppa molto acido nitroso, e tutto il cobalto passa allo stato di perossido. Si ottiene ancora col far passare una corrente di cloro sul carbonato di protossido, o sull'idrato di protossido. Si forma del cloruro di cobalto che si discioglie e del protossido idrato che si depone. Si riscalda con cura per espellerne l'acqua, e si ottiene il perossido anidro.

Il perossido di cobalto è formato di

3 at. cobalto	738	71,1	} 100
3 at. ossigeno	300	28,9	
1 at. perossido	1038	90,3	} 100
2 at. acqua	112	9,7	
	1150		

Il perossido di cobalto trovasi in natura, in polvere nera terrosa, inacchiante, oppure in croste tubercolose. Il perossido di cobalto è di raro puro. Trovasi alla superficie

dei pezzi di miniera di cobalto di cui non sembra essere che una alterazione. Qualche volta anche trovasi nelle miniere d'argento; esso è raro.

Ossido salino.

1399. Sembra che siavi un ossido di cobalto intermedio, corrispondente al deutossido di ferro. Si è questo composto che si forma quando si fa precipitare un sale di cobalto col mezzo della potassa, nell'acqua aerata. Il precipitato passa rapidamente al verde d'oliva e conserva questa tinta.

Si è pare probabilmente questo composto che si ottiene quando si calcina il protossido di cobalto, col contatto dell'aria, ad una temperatura rossa cerassa e che passa al bleu. Tassaert e Thénard hanno verificato questo fenomeno che non si realizza sempre.

Cloruro di cobalto.

1900. Il cloruro di cobalto è in iscaglie cristalline di color bianco d'argento o di un grigio di lino. È volatile ad una temperatura prossima al rosso. L'ossigeno e l'aria lo decompongono; si forma del perossido e si sviluppa del cloro.

Si forma un idrato cristallizzabile di un color rosso di rubino. È solubile nell'acqua che colorisce in bleu puro, se la soluzione è molto concentrata; ma se questa è indebolita passa al rosa. Il cloruro di cobalto, quantunque assai solubile, resiste da prima a lungo all'azione dell'acqua. Ma una volta disciolto, si può farlo cristallizzare senza che riacquisti la sua coesione. Non la riacquista di nuovo che colla sublimazione.

Si conosce dunque il cloruro di cobalto a quattro stati. Allo stato secco o bianco, allo stato d'idrato rosso, a quello di soluzione azzurra ed allo stato di soluzione rosa.

Per avere il cloruro secco, basta di far passare una corrente di cloro secco sul metallo. Si può anche ottenere il cloruro di cobalto più semplicemente, col far passare una corrente di cloro sulla miniera di cobalto ridotta in polvere finissima. Il cloruro d'arsenico, il cloruro di zolfo ed il cloruro di ferro si volatilizzano. Il cloruro di cobalto rimane, se si è avuto cura di non adoperare che il calor dolce di una piccola lampada ad alcool per riscaldare il minerale.

Si ottiene il cloruro azzurro col disciogliere il protos-

sido nell'acido idroclorico. Non è nemmeno necessario di adoperare dell'acido molto concentrato; basta che segui 15.° all'areometro di Baumé. Questo stesso acido dà ancora il cloruro azzurro, agendo sul perossido di cobalto, ma allora si sviluppa del cloro. Sinchè il liquore contiene del cloro disciolto, rimane verde; a misura che lo perde, ripassa all'azzurro. Queste soluzioni, evaporate a caldo, forniscono dei cristalli azzurri.

L'aggiunta dell'acqua fa passare al rosa il cloruro secco come anche il cloruro azzurro. Il liquore evaporato spontaneamente dà del cloruro rosso di cobalto cristallizzato in rombi di un rosso intenso; non è deliquescente quando è perfettamente puro. È solubile nell'acqua e nell'alcool. Quando si concentra la soluzione, di rosa che era, diviene azzurra. Se si continua a riscaldare, si sviluppa del cloro e dell'acido idroclorico e la materia si ricopre di scaglie grigie di lino di cloruro secco, che si volatilizzano e si sublimano in modo da riempire la pancia della storta quando si opera in vasi chiusi. Se si riscalda in contatto coll'aria, la sostanza si copre pure di scaglie, ma ben tosto queste scompaiono. Si sviluppa del cloro, e non rimane ben tosto che del perossido.

Il cloruro di cobalto consta di

1 at. cobalto	369	oppure	45,5
2 at. cloro	442		54,5
	811		100,0

1901. Si fa col cloruro di cobalto un inchiostro simpatico. Quando la soluzione è molto diluita, i caratteri tracciati sulla carta non hanno colore; ma se si riscalda il foglio, la soluzione si concentra, ed i caratteri divengono azzurri. Il colore azzurro scompare di nuovo, esponendo la carta all'aria, perchè ne assorbe l'umidità. Se si riscalda troppo fortemente, i caratteri divengono neri, perchè il cloruro viene decomposto ed il cloro sviluppandosi ha intascata la carta; non si può più allora farli scomparire.

Queste proprietà del cloruro di cobalto, scoperte da qualche chimico tedesco, furono esaminate con attenzione da Hellet nel 1737. Egli preparava il suo inchiostro simpatico col decomporre il nitrato di cobalto col sale marino. Se ne serviva per fare de' parafulchi, i cui disegni non si colorivano che al momento in cui venivano accostati al fuoco: Di tempo in tempo se ne fabbricano ancora

di questo genere. Ecco alcune indicazioni che permetteranno di variare convenientemente gli effetti.

Il cloruro di cobalto misto col cloruro di nichelo dà un inchiostro che diviene di un bel color verde a caldo e che scompare affatto col raffreddamento.

Il cloruro di cobalto misto col cloruro di ferro dà un inchiostro che divien verde a caldo e che lascia col raffreddamento una tinta di foglia morta.

Il cloruro di cobalto misto coll'idroclorato di ammoniaca dà un inchiostro che diviene di un bel verde smeraldo a caldo, il quale scompare interamente col raffreddamento.

Il cloruro di cobalto misto collo zolfato di zinco dà un inchiostro, che passa al violetto rosato col calore, che scompare col raffreddamento.

Il cloruro di cobalto misto collo cloruro di rame dà un inchiostro che diviene di un bel color giallo col calore. Scompare lentamente.

Hellot ha dato la teorica di queste reazioni, fondandosi sopra una esperienza semplicissima. Dopo di avere impregnato una carta di inchiostro azzurro, l'ha introdotta in un tubo, riducendo l'estremità di esso in un filo, indi li ha riscaldati in modo da rendere apparente il colore. Sugellato il tubo, lo ha lasciato raffreddare, ma la tinta non è scomparsa. Esponendo la carta all'aria umida, la tinta allora scompare sempre. Si può confermare questa opinione con un'esperienza ancora più semplice. Basta esporre nel vuoto secco una carta impregnata di cloruro di cobalto per far comparire il colore azzurro, in pochi minuti.

Bromuro di cobalto.

1902. Il cobalto, riscaldato nel vapore di bromo, vi si combina a rosso bruno; si forma un bromuro di color verde. Questo si discioglie facilmente nell'acqua e la colorisce in rosa. Questa soluzione diviene rosa violetta colla concentrazione, ed il bromuro essiccato ripassa al verde. Il cobalto ed il bromo posti in ebollizione nell'acqua, formano egualmente questo bromuro. Il bromuro di cobalto è molto deliquescente. Riscaldato fortemente in un tubo, si liquefa a rosso bianco e non subisce che una lieve decomposizione. L'ammoniaca lo decompone; un eccesso di alcali discioglie il precipitato che si è da prima formato.

Questo bromuro contiene

1 at. cobalto	369	oppure	27,4
2 at. bromo	978		72,6
	1347		100,0

Zolfuri di cobalto.

Se ne conoscono tre, lo zolfuro, il sesquisolfuro, ed il bizolfuro. Trovasi inoltre dei sotto-zolfuri mal determinati.

1903. *Zolfuro di cobalto.* Corrisponde al protossido. Per prepararlo, il signor Berthier si è servito del processo con cui si ottiene lo zolfuro di niccolo. Si fonde in un crocinolo una parte di carbonato di soda, due di zolfo ed una di minerale di cobalto. Questo minerale è quasi sempre un arsenio-zolfuro. Si riscalda il miscuglio; si forma dello zolfuro di sodio, dello zolfuro d'arsenico e dello zolfuro di cobalto. Col raffreddamento, lo zolfuro di cobalto si separa in iscaglie sottili color di bronzo. Si lava la massa; e se il minerale fosse puro, non rimarrebbe che dello zolfuro di cobalto, venendo lo zolfuro doppio d'arsenico e di sodio disciolto dall'acqua. Accade spesso che questo zolfuro contenga dello zolfuro di ferro; per isbarazzarlo, si tratta la materia lavata coll'acido idroclorico freddo, che non discoglie che lo zolfuro di ferro.

Questo zolfuro si fonde facilmente a calor rosso. Rassomiglia molto alla pirite magnetica ma è di color giallo più chiaro. Gli acidi ossigenanti lo disciolgono facilmente.

Si ottiene ancora dello zolfuro di cobalto decomponendo lo zolfato col carbone; ma non si ottiene in tal modo che un miscuglio di zolfuro e di metallo, poichè si decompone una certa quantità di zolfuro col carbone. Se si fa passare dell'idrogeno sopra lo zolfato di cobalto, si ottiene un ossizolfuro che contiene un atomo di protossido ed un atomo di zolfuro.

Lo zolfuro di cobalto contiene

1 at. cobalto	369	oppure	64,64
1 at. zolfo	201		35,36
	570		100,00

Sesquisolfuro di cobalto.

1904. Evvi in natura uno zolfuro di cobalto corrispondente al perossido, ma che non si è ancora potuto pro-

durre artificialmente; è assai raro. Trovasi in Svezia ed in Prussia; è quasi sempre misto colla pirite. Sembra che queste due sostanze non siano sempre semplicemente mescolate.

Lo zolfuro di cobalto naturale incontransi in masse granulari cristalline od anche in cristalli regolari che sono l'ottaedro regolare od il cubo-ottaedro. Questo minerale contiene:

	Müsen (1).	Ryddarhyttan (2).	
Cobalto. . . .	53,35. . .	43,2 . .	2 at. cobalto 55
Ferro	2,30. . .	14,4 . .	3 at. zolfo 45
Rame	0,17. . .	3,5 . .	
Zolfo	44,18. . .	38,5 . .	100
Matrice. . . .	0,00. . .	0,3 . .	
	100,00	99,9	

Il signor Arfwydedson prepara il sesquizolfuro di cobalto col decomporre lo zolfato di cobalto coll'idrogeno zolfurato.

Il signor Sotterberg è probabilmente giunto egualmente a produrre il sesquizolfuro col far passare dell'idrogeno zolfurato secco sopra il perossido di cobalto. Deve formarsi dell'acqua e del sesquizolfuro. Il signor Sotterberg considera il prodotto come un miscuglio di protozolfuro e di bizolfuro dietro l'azione che l'acido idroclorico esercita su di esso. Questo acido forma del cloruro di cobalto, avviluppa dell'idrogeno zolfurato e lascia indietro del bizolfuro di cobalto. Siccome si è precisamente in tal modo che si comporta il sesquizolfuro di ferro, così evvi luogo a credere che questa esperienza abbia realmente dato del sesquizolfuro.

. Bizolfuro di cobalto.

1905. Il signor Sotterberg l'ottiene col riscaldare del perossido di cobalto col triplo del suo peso di zolfo ad una temperatura un poco superiore a quella che fa distillare lo zolfo stesso. Si tratta il residuo coll'acido idroclorico che decompone il protozolfuro di cobalto che può essersi prodotto. Indi si sottopone all'azione di una soluzione di potassa che ne separa l'eccesso di zolfo. Il bizolfuro rimane puro. Esso è nero, polveroso, senza splendor metallico. L'acido idroclorico non esercita alcuna azione su di esso. Contiene

(1) Vernekiuck. — (2) Hisinger,

1 at. cobalto	369	oppure	47,9
1 at. zolfo	402		52,1
	771		100,0

Seleniuro di cobalto.

1906. Il cobalto si combina facilmente col selenio; vi è produzione di calore. Riscaldando la massa a rosso, essa abbandona il suo eccesso di selenio, si liquidifica e dà un prodotto di apparenza metallica, grigio, a frattura fogliosa. Questo è il seleniuro di cobalto.

Fosfuro di cobalto.

1907. Non si conosce che un fosfuro di cobalto. È grigio bianco, assai fragile, lamelloso, cristallino, non magnetico. Pelletier lo ha ottenuto col gettare del fosforo sul cobalto metallico riscaldato a rosso, oppure col calcinare il fosfato acido di calce coll'ossido di cobalto e col carbone. Questo fosfuro perde all'aria il suo splendor metallico. Al cannello abbrucia con una fiamma fosforosa. Pelletier vi ha ritrovato 20 per 100 di fosforo, ciò che corrisponde ad un fosfuro bibasico contenente

2 at. cobalto	738	oppure	79,3
1 at. fosforo	196		20,7
	934		100,0

1908. L'arseniuro di cobalto bibasico può ottenersi col calcinare l'arseniato di cobalto col carbone, oppure col riscaldare questo sale nell'idrogeno. Contiene 38,5 d'arsenico e 61,5 di cobalto; ciò che corrisponde ad un atomo d'arsenico per due di cobalto.

Si può combinare l'arsenico col cobalto, riscaldando un miscuglio di queste due sostanze ridotte in polvere; ma questa combinazione artificiale è stata poco studiata. Non accade lo stesso degli arseniuri naturali, che sono sì numerosi, e sì variabili che hanno posto in imbarazzo i chimici.

Discutendo le analisi di già fatte, vedesi che vi sono probabilmente in natura tre arseniuri, cioè il sesquiarseniuro, il triarseniuro ed il quadriarseniuro. Evvi inoltre uno zolfo arseniuro analogo al mispikel. Sembrava che questi

diversi composti possono mescolarsi tra loro e col mispickel, il niccolo grigio, la pirite, la pirite cuprea ed altri zolfuri naturali.

Da ciò derivano le varietà così numerose di cobalto arsenicale, alcune delle quali non perdono cosa alcuna col calore; altre abbandonano dell'arsenico, mentre ve ne sono di quelle che perdono dello zolfuro d'arsenico. Tutte queste variazioni si spiegano; ma fanno vedere quanto sia difficile di stabilire dei limiti tra varietà o miscuglio che si confondono per gradazioni quasi insensibili. Ecco i principali tipi delle miniere di cobalto, poichè sono sempre questi composti che si trattano.

1909. *Cobalto arsenicale*. Il cobalto arsenicale è molto splendente; è fragile, a frattura granulare. Trovasi cristallizzato in cubi od in ottaedri. La sua densità è di 6,45. Ve ne sono molte varietà che danno col calore dell'arsenico in vasi chiusi. Non si ha mai allo stato di purezza; contiene sempre dello zolfuro di ferro e della matrice. Sembra anche che contenga quasi sempre dell'arsenico libero. Ecco l'analisi del cobalto arsenicale di Riegelsdorf, fatta dal signor Stromeyer.

Cobalto . . .	20,31
Ferro . . .	3,42
Zolfo . . .	0,89
Arsenico . . .	74,22
Rame . . .	0,16

99,00

Quest'analisi non sembra suscettiva di calcolo: ammettendo che il ferro ed una parte del cobalto siano allo stato di sesquiarсениuri, rimane un triarseniuro di cobalto. Lo zolfo ed il rame provengono senza dubbio da un poco di pirite cuprea. Il cobalto arsenicale contiene del resto assai spesso dell'arsenico libero riconoscibile all'occhio.

Si può supporre però che la base essenziale del cobalto arsenicale sia il triarseniuro di cobalto od almeno il biarseniuro. Questo è il più abbondante dei minerali di cobalto. Si escava a Schneeberg in Sassonia; a Joachimsthal in Boemia; a Riegelsdorf nell'Assia, ecc.

La Francia ne possiede ad Allemond, nel Delfinato, nelle valli di Luchon e Juset, nei Pirenei; a Sainte-Marie-aux-Mines, nei Vosges.

1910. *Cobalto grigio. Sesquiarсениuro di ferro e di cobalto*. Questa è la varietà nota ai mineralogi tedeschi sotto il no-
v. III.

nie di *grauer speiskobalt*. Essa non cristallizza punto. La superficie dei pezzi è d'ordinario di un nero grigiastro, ma la frattura è splendente e possiede il nitore metallico, che coll'esposizione all'aria scompare.

Ecco la sua analisi fatta dal signor Langier

Cobalto . . .	12,7	1 at. cobalto	17
Ferro. . . .	12,5	1 at. ferro	16
Arsenico. . .	50,0	3 at. arsenico	67
Quarzo . . .	25,0		
	100,2		100

1911. *Cobalto splendente. Zolfo-arseniuro di cobalto.* Questo composto è esattamente simile al mispickel. È isomorfo con lui e ne contiene anche d'ordinario allo stato di miscuglio.

Questo minerale possiede uno splendor metallico assai notevole; cristallizza in cubi od in dodecaedri; la sua densità è di 6,29; la sua frattura è lamellosa. Non è decomponibile che a calor rosso; perde allora dello zolfo e dell'arsenico. Incontrasi col cobalto arsenicale nei terreni antichi, e per meglio dire, non fu ancora osservato che in Isvezia. Si ritrova in amassi notabili nel gneiss colla pirite cuprea, a Tunaberg, Loos e Hacambo. Contiene dello zolfo-arseniuro di niccolo, della pirite, del ferro magnetico, e della pirite di rame. Incontrasi nel commercio del cobalto grigio in polvere che contiene del ferro ossidulato che vi si introduce per frode. Ecco l'analisi del cobalto splendente:

	Skutterud.
Cobalto . . .	33,10
Arsenico. . .	43,47
Zolfo. . . .	20,08
Ferro. . . .	3,23
	99,88

Secondo questa analisi del signor Stromeyer, il pezzo che ha esaminato contiene 9 per 100 di mispickel e 91 per 100 di zolfo arseniuro di cobalto, composto di

2 at. cobalto	738	oppure	35,5
2 at. arsenico	940		45,2
2 at. zolfo	402		19,3
	2080		100,0

Il cobalto splendente rassomiglia dunque per la sua composizione al niccolo grigio ed al mispickel, e contiene al par di essi 1 at. di bisolfuro di cobalto, ed 1 at. di biarseniuro di cobalto.

È adoperato come miniera di cobalto; ed è anche la più ricca e la più stimata, ma diviene rara nel commercio.

1912. *Cobalto bianco*. Questa è la varietà nota ai mineraloghi tedeschi sotto il nome di *weisser speiskobalt*. Questo minerale è duro, agro, a frattura granulare. Ha lo splendor metallico, ma la sua superficie lo perde dopo qualche tempo. La sua frattura recente ha un color bianco di stagno, ma la superficie esterna ha una tinta giallastra, rossastra o grigiastra.

Venne trovato di raro cristallizzato, e le sue forme poco determinabili sembrano accostarsi all'ottaedro. Il signor Laugier vi ha ritrovato.

Cobalto . . .	9,6	1 at. cobalto	369	11,3
Ferro . . .	9,7	1 at. ferro	339	10,4
Zolfo . . .	7,0	1 at. zolfo	201	6,1
Arsenico . . .	68,5	5 at. arsenico	2350	72,2
Quarzo . . .	1,0			
	95,8		3259	100,0

La supposizione la più semplice da farsi sulla natura di questo minerale, si è di considerarlo come un miscuglio di 1 at. di quadriarseniuro di cobalto con 1 at. di mispickel; ma suppone l'esistenza di un arseniuro di cobalto che noi non conosciamo punto isolato.

Sali di cobalto.

1913. I sali di cobalto sono sempre a base di protossido; questo fa anche le funzioni di una base molto potente. Hanno però tutti una reazione acida, quando sono diluiti con acqua. In soluzione tutti i sali solubili sono color di rosa persico, e divengono color del sango di ribes quando sono concentrati o cristallizzati. I sali insolubili di cobalto o in generale i sali calcinati sono rosa, lilas o bleu.

Questi sali precipitano in bleu di lavanda cogli alcali fissi. L'ammoniaca precipita egualmente i sali neutri, ma si forma un sale doppio solubile; tutto il cobalto non viene precipitato ed il liquore si colorisce in *acajou*.

I carbonati alcalini vi formano un precipitato rosso pallido; l'idrogeno zolfurato non intorbida le soluzioni che

contengono un eccesso di acido, ma gli idrozolfuri lo precipitano in nero; il cianuro giallo di potassio e di ferro vi forma un precipitato verde sporco o grigio verdastro; i fosfati vi producono un precipitato azzurro, e gli arseniati lo precipitano in rosa; la noce di galla vi forma un precipitato giallastro; l'acido gallico, i succinnati ed i benzoati non lo intorbidano.

Lo zinco, il ferro e nessun metallo delle quattro ultime sezioni non possono operare la decomposizione delle soluzioni di cobalto.

Sonvi più sali doppj di cobalto; i sali di questo metallo si combinano facilmente coi sali di potassa, di ferro, di rame, e specialmente quelli d'ammoniacca. Lo zolfato di cobalto e di potassa si cristallizza benissimo, e siccome è meno solubile dello zolfato di potassa, se ne è fatto uso altre volte come di un mezzo di depurazione nel trattamento delle miniere di cobalto. Vi è anche uno zolfato doppio di cobalto e di ammoniacca che cristallizza facilmente.

Tutte le volte che si versa dell'ammoniacca in eccesso in un sale bastantemente acido di cobalto, non si produce alcun precipitato e si forma un sale doppio solubile. Se la soluzione è neutra, il sale doppio si forma ancora, ma si precipita dell'idrato di protossido di cobalto. Questi sali doppj sono capaci di cristallizzarsi. Gli alcali ed i carbonati alcalini non li decompongono che col sussidio dell'ebollizione; sono decomposti istantaneamente al contrario, ed anche a freddo dagli idrozolfati.

Tra questi sali doppj, ve n'è uno che merita attenzione, ed è l'ossalato doppio di cobalto e d'ammoniacca che è rosso solubile nell'acqua fredda, ancor più solubile nell'acqua calda, e che si scioglie facilmente nell'ammoniacca che colorisce in rosa. Siccome l'ossalato doppio d'ammoniacca e di niccolo non è solubile nell'acqua, così il signor Laugier ha posto a profitto questa proprietà per separare questi due metalli.

Zolfato di cobalto.

1914. Lo zolfato di cobalto è rosso di ribes; il suo sapore è leggermente piccante, un poco amaro ed un poco metallico. È solubile in 24 parti di acqua fredda. Si cristallizza in prismi romboidali simili a quelli dello zolfato di ferro, ma più difficili ad ottenersi; poichè questo sale tende piuttosto a salire ed a formare delle croste cristalline che a prendere una forma regolare. Esposto al fuoco, questi cristalli perdono la loro acqua di cristallizzazione,

divengono opachi ed acquistano una tinta rossa. Ma questo zolfato è così stabile che si può riscaldarlo assai fortemente senza decomporlo. Non è solubile nell'alcool. È formato di

1 at. protossido	469	48,34	} 100
1 at. acido	501	51,66	
1 at. zolfato secco	970	59	} 100
12 at. acqua	672	41	
1 at. zolfato cristallizzato	1642		

Lo zolfato di cobalto naturale è raro. È bitorzoluto, trasparente, di color rosa; è di eguale composizione dello zolfato artificiale.

Zolfato di cobalto e di potassa.

1915. Lo zolfato di cobalto si unisce facilmente collo zolfato di potassa e dà origine ad un composto meno solubile e più facilmente cristallizzabile. Questo sale è isomorfo collo zolfato ammoniacale magnesiano. Mitscherlich vi ha ritrovato 1 at. di zolfato di cobalto, 1 at. di zolfato di potassa e 12 at. d'acqua.

Avvi uno zolfato di cobalto e d'ammoniaca analogo a questo sale.

Ipozolfato di cobalto.

1916. Si ottiene col decomporre l'ipozolfato di barite collo zolfato di cobalto. L'ipozolfato di cobalto è molto solubile: si cristallizza difficilmente e fornisce coll' evaporazione una massa rossastra. Riscaldato fortemente si trasforma in zolfato neutro; si sviluppa del gas zolfoso.

Secondo Heeren, l'ipozolfato di cobalto contiene

1 at. protossido	469	23,1
1 at. acido	902	44,4
12 at. acqua	672	32,5
2043		100,0

Selenito di cobalto.

1917. Il sale neutro è una polvere rosa, insolubile. Il biselenito dà colla evaporazione una vernice rossa lucente, senza apparenza cristallina.

Nitrato di cobalto.

1918. Il nitrato di cobalto è solubile nell'acqua e

nell'alcool; è di un rosso carico; con una dolce evaporazione, si può farlo cristallizzare. Ma, siccome si decompone facilmente col calore, così si deve evitare l'evaporazione a fuoco nudo, poichè si produrrebbe del perossido di cobalto in croste uere. Questo nitrato è solubile nell'alcool.

Il nitrato di cobalto essiccato, passa al blen, quando viene riscaldato un poco al di sotto di 100. Col raffreddamento, ridiviene rosso. Questa proprietà è stata osservata dal signor Gay-Lussac. Si trasforma per intero in ossigroo, acido nitroso e perossido di cobalto, quando venga sottoposto ad un legger calore. È formato di

1 at. protossido	469	40,9
1 at. acido nitrico	677	59,1
	1146	100,0

Nitrato di cobalto e d'ammoniaca. Quando si versa dell'ammoniaca in eccesso in una soluzione di nitrato di cobalto, si forma un precipitato d'ossido e rimane una soluzione di nitrato doppio di cobalto e d'ammoniaca. Si cristallizza in cubi di color rosa. Il suo sapore è piccante ed urinoso. Riscaldato a rosso, si feode come il nitrato di ammoniaca lasciando indietro del perossido di cobalto. Gli alcali non hanno azione su di lui, ma gli zolfuri lo fanno precipitare in nero. Questo sale è stato osservato dal signor Thénard, ma meriterebbe un nuovo esame.

Fosfato di cobalto.

1919. Il fosfato di cobalto ottenuto colla doppia decomposizione col mezzo dello zolfato di cobalto e del fosfato di soda è di colore azzurro violaceo, che passa al rosa quando è stato essiccato all'aria. È insolubile, iodecomponibile col solo calore, decomponibile col carbone, cogli alcali e cogli idrozolfati alcalini. Si fa uso di questo fosfato per la preparazione del bleu di Theoard; si prende una parte in volume di fosfato ancora idrato e 8 parti d'allumina egualmente idrata, ma ben lavata; si mescolano intimamente le due sostanze; si essiccano da prima in una stufa, indi si riscaldano a rosso e si ottiene un colore di un bellissimo blen.

Quando il fosfato di cobalto è privo di ferro, l'allumina ben pura, ed il miscuglio fatto esattamente, la preparazione del bleu di Thénard non presenta difficoltà. Per darlo al fuoco conveniente, basta porre il creciuolo in un fornello, circondarlo di carboni, lasciandoli consumare internamente.

Qualche volta il bleu di Thénard ha una tinta verdastrea che proviene dalla reazione di qualche sostanza carbonosa sull'ossido di cobalto e sull'acido fosforico, dal che risulta un poco di fosfuro di cobalto. Per correggere questo difetto, si mescola la materia con alcuni centesimi di ossido rosso di mercurio e si riscalda di nuovo. Il colore bleu si trova ristabilito.

Ma quando il fosfato adoperato contiene del ferro, la tinta verdastrea che ne risulta non può essere distrutta.

Arseniato di cobalto.

1920. L'arseniato di potassa, versato in una soluzione di cobalto, ne precipita dell'arseniato di cobalto. L'acido arsenico non decompone le soluzioni di cobalto formate con acidi minerali; ma precipita alcune soluzioni fatte con acidi organici.

Il precipitato è di un bel colore rosa permanente. Riscaldato perde dell'acqua; ma non si altera altrimenti. A calor rosso continuato a lungo, si sviluppa tutta l'acqua che contiene; passa al violetto senza offrire il più piccolo indizio di fusione. L'acqua non lo discioglie; ma l'acido nitrico, l'acido idroclorico lo disciolgono facilmente. Queste soluzioni non vengono intorbidate che alla lunga dall'idrogeno zolfurato. La potassa caustica decompone completamente l'arseniato di cobalto.

L'arseniato di cobalto incontrasi in natura e risulta verosimilmente sempre dall'ossidazione dell'arseniuro di cobalto. Ora è in agghiaggiati di color violetto o di feccia di vino; ora si presenta con un colore rosa, fior di persico o rosso, ma allora è polveroso; diviene lila colla calcinazione; ha la stessa composizione e la stessa proprietà dell'arseniato artificiale: contiene, secondo Bucholz

Acido arsenico	37,9
Acqua	22,9
Ossido di cobalto	39,2
	100,0

Questo è un arseniato sesquibasico.

Arsenito di cobalto.

1921. L'arsenito si ottiene come l'arseniato. Ha egualmente un color rosa. Si decompone col calore e perde una

parte del suo acido. L'acido idroclorico lo discioglie senza alterarlo; ma l'acido nitrico lo trasforma in arseniato passando esso stesso allo stato di deutossido d'azoto. La soluzione formata dall'acido idroclorico è decomposta tosto dall'idrogeno solforato. La potassa caustica decompone completamente questo arsenito.

L'arsenito di cobalto incontransi nella natura e rassomiglia all'arseniato; lo si distingue riscaldandolo in un tubo di vetro. L'arseniato non si decompone, mentre l'arsenito sviluppa dei vapori bianchi d'acido arsenioso. L'arsenito di cobalto sembra essere il primo prodotto dell'ossidazione dell'arsenituro di cobalto; donde si incontra nel centro delle masse d'arseniato, nelle parti che non hanno subito l'azione dell'aria tanto completamente.

L'arsenito di cobalto nativo è allo stato di arsenito sesquibasico. Accade lo stesso senza dubbio dell'arsenito artificiale.

Carbonato di cobalto.

1922. Vi sono diversi carbonati di cobalto. Quello che si ottiene col far precipitare un sale di cobalto coi bicarbonati conserva il suo colore dopo la sua essiccazione; si discioglie negli acidi e nel carbonato di ammoniaca. In quest'ultimo caso si forma un carbonato doppio di cobalto e d'ammoniaca.

I bicarbonati alcalini disciolgono un poco di carbonato umido.

Carbonati sesquibasici. Quando si tratta lo zolfato di cobalto col carbonato di potassa, si precipita un carbonato sesquibasico di un bel color rosa. Un eccesso di carbonato di potassa ne discioglie molto, perchè l'acido carbonico, divenuto libero colla reazione, fa passare il carbonato di potassa in eccesso allo stato di bicarbonato, e questo esercita un'azione dissolvente molto pronunciata sul carbonato di cobalto. La soluzione offre allora una tinta violetta garofano. Si può determinare la precipitazione completa del carbonato di cobalto portando il liquore all'ebollizione, ciò che distrugge il bicarbonato formato, od anche diluendolo con molta acqua fredda. Ecco la composizione del carbonato sesquibasico.

2 at. protossido di cobalto	938	69
3 at. acido carbonico . . .	411	31

1349 100

Trattamento delle miniere di cobalto.

1923. Le miniere di cobalto che si trattano sono sempre allo stato di arseniuro, od arsenio-zolfuroso. Esse contengono d'ordinario del ferro, del rame, dell'antimonio e qualche volta del bismuto. Vi sono sempre delle tracce di niccolo, e spesso anche una quantità assai notevole di questo metallo. La natura di questi minerali si avvicina talmente di quella dei minerali di niccolo, che gli stessi processi sono quasi sempre applicabili agli uni ed agli altri. Noi indicheremo qui i processi coi quali si ottiene da prima il carbonato di cobalto contenente un poco di niccolo. In seguito indicheremo i metodi che permettono di separare quest'ultimo metallo; ma nelle arti questa separazione non è mai necessaria.

1924. *Antico processo.* Si riduce la miniera di cobalto in polvere fina, la si pone in un matraccio e si tratta con acido nitrico bollente, che converte l'arsenico in acido arsenico od in acido arsenioso, e che forma dei nitrati con tutti i metalli contenuti nel minerale. Aggiungendo del carbonato di potassa alla soluzione, si forma dell'arseniato di potassa che produce la decomposizione dei diversi nitrati nell'ordine della minore solubilità degli arseniati che possono formarsi. L'arseniato di perossido di ferro si precipita per primo con un color bianco giallastro.

L'arseniato di cobalto, essendo il più solubile di tutti, rimane l'ultimo. Al suo colore rosa è facile di riconoscerlo e di sospendere la precipitazione al momento in cui incomincia a precipitarsi.

Affinchè la separazione sia netta, bisogna diluire la soluzione con una grande quantità di acqua, aggiungere lentamente la soluzione di potassa ed agitare vivamente il liquore ad ogni aggiunta.

Quando non rimane che l'arseniato di cobalto nel liquore, vi si versa un eccesso di potassa caustica, e si fa bollire per una mezz'ora. L'acido arsenico si combina colla potassa e l'ossido di cobalto, misto con un poco d'ossido di niccolo, si separa allo stato di idrato. Si getta sopra un filtro e si lava diligentemente allo stato bollente.

La preparazione dell'ossido di cobalto ha quasi sempre per iscopo quella dei colori azzurri che si applicano alla porcellana a gran fuoco o alla muffola. In questi colori quando rimane dell'acido arsenico, si produce qualche volta al momento della cottura dei pezzi, una riduzione che dà origine a dei grani d'arseniuro di cobalto, il cui aspetto metallico ed il colore sono facile a riconoscersi.

Per evitare questo inconveniente, basterà di far bollire due o tre volte l'idrato di cobalto con nuove dosi di potassa caustica. Ma si crede generalmente che la presenza dell'acido arsenico sia necessaria per la produzione di un bel bleu. In conseguenza i fabbricatori di porcellana usano di separare l'arseniato di ferro col mezzo del carbonato di potassa, e di ultimare in seguito la precipitazione col mezzo di questo stesso carbonato. Si ottiene ad un tempo dell'arseniato e del carbonato di cobalto. Lavano essi il precipitato a grande acqua, e lo calcinano in seguito per espellere l'acqua e l'acido carbonico. Rimane un miscuglio di perossido di cobalto, d'arseniato di cobalto e di una quantità d'ossido di niccolo che varia a seconda della natura del minerale.

Admettendo il bisogno della presenza dell'acido arsenico, sarebbe però meglio di preparare dell'ossido puro e dell'arseniato egualmente puro, all'oggetto di formare dei miscugli in proporzioni costanti, perchè la natura del precipitato deve variare ogni volta che si trattano nuovi minerali.

Per economizzare l'acido nitrico necessario alla ossidazione dei metalli contenuti nel minerale, si ricorre spesso all'arrostitura. A questo scopo, si porfirizza il minerale e si arrostitisce per espellere una parte dello zolfo e dell'arsenico che si trasformano in acidi zolforosi ed arseniosi. Si riscalda ad una temperatura moderata, agitando per impedire la fusione, sino a che si sviluppano dei vapori. Si può in seguito spingere avanti il calore, poichè non può più temersi la fusione. Si proietta di tempo in tempo della polvere di carbone che fa ancora sviluppare dei vapori arsenicali, poichè riconduce allo stato di acido arsenioso l'acido arsenico che si era prodotto. Dopo l'arrostitura, si tratta la sostanza coll'acido nitrico bollente, che discioglie tutti i metalli. La soluzione contiene dunque dell'arsenico, del rame, del ferro e del niccolo. Si tratta come la precedente.

1926. *Processo di Liebig.* Si ottiene col metodo che questo abile chimico ha fatto conoscere, dell'ossido di cobalto affatto esente di ferro e di arsenico. Siccome il processo è d'altronde assai economico, così è probabile che verrà ben tosto sostituito agli antichi in tutte le manifatture.

Si polverizza il minerale di cobalto e si torrefa con molta cura. Se ne introduce in seguito una parte a poco a poco, in un crociuolo od in un vaso di ferro, in cui si abbia precedentemente fatto fondere a calor dolce, tre parti di zolfato acido di potassa. Questo miscuglio è al principio

fluido, ma si inspessisce ben tosto in una pasta consistente. Giunti a questo punto, si aumenta il fuoco sino a che la massa sia in fusione perfetta e che non si veggano più vapori bianchi. Si estrae in seguito la massa fusa col mezzo di un cucchiaino di ferro; si riempie di nuovo il crociuolo di zolfato acido di potassa, e si continua avanti in questo modo sino a che il crociuolo trovisi fuori di stato di servire ulteriormente.

La massa fusa contiene dello zolfato di cobalto, dello zolfato di potassa neutro, e finalmente dell'arseniato di perossido di ferro, e pochissimo arseniato di cobalto.

Si riduce la massa in polvere e si fa bollire con acqua in una caldaja di ghisa sino a che la polvere non sia più ruvida e granulare al tatto. Si separa il piccolo residuo bianco o bianco giallastro col filtro o colla decantazione. Si aggiunge in seguito al liquido chiaro, che è di color rosa, una soluzione di potassa del commercio, e si precipita del carbonato di cobalto. Si lava questo carbonato a più riprese colla decantazione o sopra un filtro con acqua bollente, che è impiegata in seguito a disciogliere nuove quantità della massa fusa.

Il liquido filtrato che passa pel primo è una soluzione satura di zolfato di potassa; si evapora a siccità in una caldaja di ferro, e si riduce di nuovo in zolfato acido, facendolo fondere colla metà del suo peso di acido zolforico; si può in questa maniera riservarsene sempre con piccola perdita.

Questo metodo è basato sulla circostanza che lo zolfato di cobalto non viene decomposto da nessun calore rosso, e sull'essere gli arseniati di ferro e di cobalto insolubili in tutti i liquidi neutri.

L'ossido di cobalto ottenuto in questo modo non contiene niccolo; l'ossido di ferro vi si ritrova in quantità così piccola che l'infusione delle noci di galla non indica la sua presenza: potrebbe contenere tutt'al più dell'ossido di rame se il minerale di cobalto ne contenesse; ma è facile di separarlo coll'idrogeno zolfurato.

Nella soluzione della massa fusa, l'idrogeno zolfurato produce qualche volta un precipitato giallo brunnastro; non vi scopre però alcuna traccia di arsenico. Il precipitato non è altro che dello zolfuro d'antimonio, misto d'ordinario con zolfuro di bismuto.

È vantaggioso di applicare in questo caso il principio di depurazione scoperto dal signor Berthier, e di mettere in presenza dell'acido arsenico un eccesso sufficiente di perossido di ferro. Convien dunque aggiungere alla massa

fusa dello zolfato di ferro calcinato a rosso e 1/10 di nitro; non si ottiene allora per residuo che dell'arseniato di ferro, e nessuna quantità di arseniato di cobalto. In questo modo, si prescinde dal trattare una seconda volta il residuo contenente del cobalto.

Per giungere ad un risultamento perfetto, bisogna espellere compiutamente col calor rosso l'eccesso d'acido dello zolfato acido di potassa.

Analisi dei prodotti cobaltiferi.

1926. Non si crede utile di dar qui i metodi particolari coi quali si può separare il cobalto dai corpi di già descritti; si vuole soltanto far conoscere i metodi applicabili all'analisi delle sue miniere, e per conseguenza quelli che servono ad isolarlo dai metalli con cui si incontra il più delle volte.

Il cobalto si dosa allo stato di ossido o di zolfato. Nel primo caso si separa l'ossido colla potassa e lo si riduce allo stato di perossido colla calcinazione o col riscaldarlo con un poco di acido nitrico. Lo zolfato riscaldato a rosso offre un buon mezzo di dosare.

1927. Il ferro ed il cobalto sono facili a separarsi quando il cobalto è allo stato di protossido ed il ferro a quello di perossido, e trovinsi entrambi in soluzione in un acido. Il perossido di ferro essendo una base debole, i carbonati alcalini aggiunti goccia a goccia, lo precipitano pel primo. Tassaert ha fatto conoscere un mezzo eccellente che il signor Berthier ha generalizzato in seguito. Egli fa precipitare il tutto con un carbonato e tratta il precipitato coll'acido acetico che discioglie i due ossidi; si concentra quasi a siccità; l'acetato di ferro si decompone; il suo acido si volatilizza, mentre il perossido di ferro viene messo in libertà. Si riprende il residuo coll'acqua bollente che discioglie l'acetato di cobalto puro. Si decompone in seguito quest'ultimo colla potassa.

Quando le due sostanze sono allo stato di zolfato si separa il ferro allo stato di perossido calcinando gli zolfati ad un calor moderato. Quello di ferro si converte in colcotar e quello di cobalto resiste. Si riprende la massa coll'acqua che non discioglie che lo zolfato di cobalto.

1928. Il manganese ed il cobalto si separano con facilità; mettendo a profitto la formazione del manganesio di potassa. Si calcinano i due metalli allo stato di ossido con un poco di potassa o di nitro e si lissivia il residuo. Si discioglie del manganesio di potassa e resta dell'ossido

di cobalto. Si tratta nella stessa maniera questo ossido una seconda volta e allora è affatto puro.

Il signor Berthier ha fatto a questo proposito delle osservazioni che debbono essere qui riferite. Quando si ha una soluzione di questi due metalli e si precipitano i due ossidi, basta di calcinarli per trasformare il cobalto in perossido ed il manganese in deutoossido: si riprende coll'acido nitrico che non discioglie che il cobalto. Vi è sviluppo di ossigeno, poichè vi è stata una riduzione del perossido di questo metallo in protoossido.

Si può anche trattare i due metalli allo stato di carbonati col cloro. Il cobalto viene trasformato in cloruro ed il manganese in perossido che è insolubile. Quando si è fatto passare del cloro in eccesso, si discioglie un poco di manganese, ma si precipita coll'ebullizione. Si può anche separare il cobalto ed il manganese colla via secca col fondere i due ossidi con cinque o sei volte il loro peso di vetro terroso in un crociuolo bruciato. Il cobalto si riduce, ed il manganese resta nelle scorie.

1929. Il rame si separa dal cobalto col precipitarlo con una lastra di ferro o coll'idrogeno zolfurato.

1930. L'arsenico ed il cobalto si separano facilmente e con processi diversi. Coll'acido nitrico o coll'acqua regia, si trasforma l'arsenico in acido arsenico, e si precipita con un carbonato alcalino tutto il cobalto allo stato di arseniato quando l'arsenico domina, indi si separa il resto dell'arsenico dal liquore col mezzo dell'idrogeno zolfurato.

Se il cobalto domina, si può aggiungere una dose nota di acido arsenico. Per analizzare l'arseniato di cobalto stesso, lo si discioglie coll'acido nitrico; si aggiunge al liquore del nitrato di piombo, si evapora a siccità e si riprende coll'acqua. Il nitrato di cobalto si discioglie e rimane dell'arseniato di piombo per residuo.

Se l'arsenico è combinato col cobalto allo stato d'acido arsenioso, si fa bollire nell'acqua regia per trasformarlo in acido arsenico, ed indi si separa come si è detto.

Molte volte si adopera il processo seguente che è assai esatto. In una soluzione nitrica che contiene dell'arseniato di cobalto, si precipita l'arsenico coll'idrogeno zolfurato, trasformandolo in zolfuro. Ma siccome si ottiene ad un tempo dello zolfuro d'arsenico ed un deposito di zolfo, così diviene necessario di far l'analisi di questo precipitato, ciò che rende l'operazione assai penosa.

Si può anche trattare l'arseniuro di cobalto nel crociuolo col nitrato di potassa. Si forma dell'arseniato di potassa, e trattando coll'acqua non rimane che dell'ossido di cobalto.

Di tutti i mezzi di separazione, il migliore consiste nel decomporre l'arsenitro col cloro gassoso e secco. A questo scopo si introduce l'arsenitro in un tubo, indi si fa giungere lentamente del cloro gassoso ben secco in questo tubo. Si riscalda dolcemente col mezzo di una piccola lampada ad alcool. L'eccesso di cloro trasporta via i cloruri che si formano: si adatta al tubo un'allunga ed un recipiente. Il cloruro d'arsenico essendo più volatile del cloruro di cobalto, passa nel recipiente, mentre quello di cobalto rimane nel tubo o si porta in piccola quantità nell'allunga. L'operazione si termina liberando l'apparato con una corrente di acido carbonico come nelle analisi delle miniere di niccolo col cloro.

1931. Il cobalto ed il niccolo incontransi sempre insieme; è importantissimo di conoscere tutti i mezzi che permettono di farne la separazione. Ecco alcuni risultati ottenuti dal signor Berthier su questo soggetto, i quali possono essere applicati in molte occasioni.

Quando si fa passare una corrente di cloro a traverso di un liquore che tenga in sospensione degli idrati di cobalto e di niccolo, si formano del cloruro di niccolo e del perossido di cobalto; il primo rimane in soluzione ed il secondo si depone sotto forma di una polvere nera. L'effetto prodotto sarebbe netto se si avessero due atomi di cobalto sopra uno di niccolo nel miscuglio. Quando vi è un eccesso di cobalto si forma del perossido di cobalto assai puro; ma la soluzione contiene del cloruro di cobalto. Quando vi è un eccesso di niccolo, si produce una soluzione di niccolo assai pura; ma il deposito contiene del perossido di niccolo.

Il perossido di niccolo può decomporre i sali neri di cobalto col mezzo della ebollizione. Il cobalto si depone allo stato di perossido, ed il niccolo passa allo stato di protossido e si discioglie.

Il perossido di niccolo si discioglie più facilmente di quello di cobalto nell'acido idroclorico: dal che ne segue che se si tratta un tale miscuglio con quantità di acido graduale si possono separare i due metalli. Se questa separazione offre qualche difficoltà, è almeno facile di estrarre delle sostanze pure. In fatti, con una quantità di acido minore di quella che si richiederebbe per disciogliere il niccolo, si avrà del cloruro di niccolo puro. Un nuovo trattamento con una dose un po' troppo forte darà una soluzione mescolata e del perossido di cobalto puro per residuo.

Quando si ha un miscuglio di molto cobalto e di un

poco di niccolo, si può applicare con molto vantaggio il metodo di depurazione scoperto da Laugier. Si disciolgono questi due corpi in un acido, e si precipitano con un carbonato alcalino. I carbonati di cobalto e di niccolo che si precipitano si lavano bene, ed indi si inaffiano con una soluzione di acido ossalico, in modo che quest'ultimo si trovi in eccesso. Si ottengono in tal modo due ossalati insolubili, su cui si versa dell'ammoniaca diluita con acqua, sino a completa soluzione. Si mette il liquore in una capsula e si abbandona all'evaporazione spontanea. A misura che l'ammoniaca si sviluppa, l'ossalato di niccolo si depona in forma di una polvere verde che contiene un poco di ossalato di cobalto. Il liquore diviene di color rosa puro e ritiene l'ossalato di cobalto solo. Si decanta il liquore chiaro, e se a capo d'un giorno non ha abbandonato parte alcuna di ossalato di niccolo si può farlo evaporare a secco. Esso fornirà un sale di cobalto assai puro.

Quando si ha al contrario un miscuglio di molto niccolo e di un poco di cobalto, val meglio di far uso del metodo immaginato da Philips. Si suppongono i due corpi allo stato di sali ed in soluzione nell'acqua. Vi si aggiunge dell'ammoniaca in eccesso sufficiente per ridisciogliere il precipitato formatosi al principio. Si diluisce il tutto con molt'acqua recentemente bollita, e si introduce il liquore in un fiasco smerigliato. Vi si aggiunge della potassa caustica sino a che continua a formarsi un precipitato verde di pomo, e che il liquore conserva una tinta azzurra. Col riposo, l'idrato di niccolo si depona; rimane un liquore limpido di color rosso più o meno carico. Si decanta questo liquore, si getta il deposito sopra un filtro e si lava coll'acqua bollente. Tutto il niccolo si trova nel precipitato, tutto il cobalto nella soluzione.

Questo è il processo il migliore per le analisi.

Riesce sempre quando si eviti il contatto dell'aria. In caso diverso, si formerebbe del perossido di cobalto insolubile, che accompagnerebbe l'idrato di niccolo. Per assicurarsi che questo ultimo non ne contiene, bisogna discioglierlo in un acido debole. Il perossido di cobalto si separa in polvere nera. Bisogna filtrare rapidamente, poichè essa passerebbe ben presto allo stato di sale di protossido, perdendo dell'ossigeno.

CERIO. COMPOSTI BINARI E SALINI DI QUESTO METALLO.

1932 **L** cerio è stato scoperto nel 1804 da Hisinger e Berzélius in un minerale confuso sino allora col wolfram ed a cui la presenza di questo nuovo metallo ha fatto dare il nome di *Cérite*.

Il cerio è assai difficile ad ottenersi puro allo stato metallico coi mezzi ordinari; l'ossido è in fatti assai difficile a ridursi col carbone. Colla cementazione si ottiene un bottone d'ossido fuso involupato di una crosta di metallo o piuttosto di carburo metallico. Si ottiene allora una sostanza polverosa, nera; qualche volta si ottiene in massa agglutinata, composta di particelle acidulari, aventi un debole splendore metallico bianco grigiastro. La sostanza in tal modo ottenuta sembra essere il carburo di cerio. In questo stato è attaccabile dagli acidi, l'acido idroclorico lo discioglie con sviluppo d'idrogeno: l'acido nitrico e l'acqua regia lo disciolgono a freddo.

Questa sostanza verrà esaminata in seguito più minutamente come carburo di cerio.

Vauquelin ha tentato di ottenere il cerio metallico col decomporre ad una temperatura elevatissima il tartrato di cerio col mezzo del carbone di legno o del carbone fossile. Ha sempre sofferto gravi perdite, che egli attribuisce alla volatilità del metallo. Non ha ottenuto mai altro che piccolissimi globetti metallici. La volatilità del cerio non si è manifestata nè nelle esperienze del signor Laugier nè in quelle di Mosander.

1933. L'azione del carbone, quella del potassio ed anche quella dei poli essendo insufficiente per operare la riduzione netta dell'ossido di cerio, il signor Mosander è ricorso al processo che si adopera per la riduzione dei metalli terrosi, e gli è riuscito di procurarsi del cerio molto diviso, ma ancora impuro.

Si prepara del cloruro di cerio in un tubo di vetro, come si indicherà più sotto; indi si mette questo tubo in comunicazione con un apparato che fornisca del gas idrogeno secco. Quando il tubo è pieno di questo gas, si mette un pezzo di potassio immediatamente dietro il cloruro, e lo si fa fondere, affinchè il petrolio che lo bagna venga portato via dall'idrogeno. Si riscalda il cloruro, da prima vicinissimo al potassio, sino ad una debole incandescenza, in seguito, con una seconda lampada ad alcool, si riscalda

anche il potassio; all'oggetto di farlo passare in vapori col gas idrogeno sul cloruro. La decomposizione ha luogo con una limitata ignizione e qualche volta con una debole detonazione; la sostanza che rimane nel tubo è bruna dura ed agglomerata, la si lava rapidamente coll'alcool a gradi 85.° per estrarre il cloruro di potassio; si comprime il residuo in una carta bibula, e si fa essiccare nel vuoto.

1934. Il cerio così ottenuto contiene sempre una certa quantità di ossido, e qualche volta del cloruro basico di cerio, si presenta sotto forma di una polvere il cui colore varia dal cioccolato carico sino al rosso rosa, e che collo strofinamento acquista un colore grigiastro. Questa polvere non è conduttrice dell'elettricità; diffonde continuamente l'odore di idrogeno in contatto coll'aria, ed il suo colore impallidisce a poco a poco. Essa si infiamma coll'arrostitura assai prima della incandescenza: detona col nitro e col clorato di potassa; decompone l'acqua celeremente anche alla temperatura di zero, e produce nell'acqua bollente una viva effervescenza, dovuta ad uno sviluppo d'idrogeno. Negli acidi, dà pure del gas idrogeno; ne dà anche coll'alcool a 0,85, ma lentamente ed in piccola quantità. Il cerio metallico si infiamma nel vapore di zolfo e nel cloro gassoso; ma non soffre alcuna azione nel vapore di fosforo.

Se queste proprietà appartengono realmente al cerio, questo metallo dovrebbe almeno essere collocato nella seconda sezione. Ma rimane ancora qualche incertezza a questo riguardo, e non abbiamo prove che la sostanza ottenuta sia affatto esente di potassio.

Protossido di cerio.

1935. Allo stato d'idrato, è bianco, polveroso, insolubile nell'acqua; e qualche volta gelatinoso e traslucido. Questo idrato perde facilmente la sua acqua colla calcinazione, ma ne decompone almeno una parte, e forma così dal perossido che rimane unito al protossido non alterato. L'idrato umido esposto all'aria, si altera rapidamente assorbendo dell'acido carbonico e dell'ossigeno; si forma allora del carbonato di protossido e dell'idrato di perossido.

Il protossido di cerio è formato di:

1 at. cerio	547,7	85,18
1 at. ossigeno	100,0	14,82
	647,7	100,00

Quest'ossido non può formare dei sali neutri. Non si combina punto cogli alcali.

Si ottiene l'idrato di protossido di cerio, decomponendo un sale di protossido con un alcali in eccesso. Calcinandolo garantito dal contatto dell'aria, non si ottiene il protossido puro, ma bensì un composto od un miscuglio di protossido e di perossido. Non si riesce meglio nell'intento quando si prova a calcinare il carbonato di cerio, di modo che il protossido secco è ancora sconosciuto.

Perossido di cerio.

1936. È rosso di mattoni. Rassomiglia ad un miscuglio di ossido di ferro e d'allumina. Sembra fisso, infusibile ed indecomponibile col calore. Si combina cogli acidi e forma dei sali che hanno sempre una reazione acida, quando sono solubili. L'acido idroclorico lo trasforma in protocloruro con sviluppo di cloro. Viene facilmente ricondotto allo stato di protossido col carbone e coi corpi avidi di ossigeno. Il perossido di cerio si ottiene colla calcinazione del nitrato di perossido o colla decomposizione del carbonato di protossido col calore e col contatto dell'aria.

Gli ossidi di cerio presentano al cannello un carattere notabile. Si disciolgono nel borace o nel fosfato di soda ammoniacale. Riscaldati alla fiamma interna danno un vetro senza colore; ed alla fiamma esterna, danno un vetro rosso che diviene giallo col raffreddamento.

Il perossido di cerio può formare un idrato giallo chiaro, che passa al giallo carico coll'essiccazione e che si decompone facilmente al fuoco. Si ottiene col trattare un sale solubile di perossido, col mezzo di un eccesso di potassa o di soda.

Il perossido di cerio contiene :

2 at. cerio	1149,4	79,3
3 at. ossigeno	300,0	20,7
	1449,4	100,0

La potassa e la soda e l'ammoniaca non disciolgono il perossido di cerio, ma i carbonati alcalini ne prendono una piccola quantità e si coloriscono in giallo.

Ossido salino di cerio.

1937. Si è la polvere gialla che si forma, quando si

riscalda l'ossalato di cerio ad una temperatura elevatissima in vasi chiusi. L'idrato ed il carbonato di protossido forniscono lo stesso prodotto colla distillazione; finalmente il perossido passa allo stesso stato quando viene riscaldato in una corrente d'idrogeno.

Quest'ossido non è stato analizzato. Si discioglie nell'acido idroclorico con sviluppo di cloro.

Cloruro di cerio.

1938. Per preparare il cloruro di cerio, si introduce in un tubo di vetro una massa di zolfuro su cui si fa giungere una corrente di cloro secco. Si riscalda alla lampada e la decomposizione ha luogo prontamente. Il cloruro di zolfo che si forma è trasportato in vapori dal cloro. Il cloruro di cerio che rimane nel tubo è sotto forma di una massa bianca porosa ed aglomerata. È fusibile a calor rosso, come il cloruro di manganese.

Quando si discioglie il cloruro di cerio nell'acqua, e si fa evaporare la soluzione sino a secco ad un dolce calore, il residuo ritiene una certa quantità di acqua in combinazione; se si riscalda abbastanza fortemente per sviluppare quest'acqua il cloruro viene in parte decomposto, e si trasforma in ossicloruro insolubile. Si sviluppa dell'acido idroclorico.

Il cloruro di cerio deve contenere

1 at. cerio	574,7	56,6
2 at. cloro	442,6	43,4
	1017,3	100,0

Si ottiene d'ordinario il cloruro di cerio trattando il perossido coll'acido idroclorico. Vi è sviluppo di cloro e formazione di protocloruro. Quando il liquore ha bollito a lungo, ha poco colore. Coll'evaporazione, fornisce un liquore siruposo che cristallizza confusamente nella maggior parte dei casi, ma che fornisce qualche volta dei prismi a quattro facce. Questo è il cloruro idrato.

Questo cloruro idrato è deliquescente. Si discioglie nel suo proprio peso d'acqua alla temperatura ordinaria; la soluzione è rosea. Si discioglie in tre o quattro parti di alcool. Esso non offre abbruciando alcuna tinta particolare a meno che non si agiti vivamente, poichè allora la fiamma manifesta una e la dei punti rossi o porpora.

Non si conoscono cloruro di cerio corrispondenti al perossido.

Bromuro di cerio.

1939. L'ossido di cerio si discioglie nell'acido idrobromico, e forma un liquido scolorato che evaporato a siccità, lascia sviluppare dell'acido idrobromico, si rammollisce indi a consistenza viscosa, e si essicca di nuovo. Sottoposto allora al calor rosso, per una mezz'ora in circa, si sviluppa un poco di bromo e rimane un ossibromuro insolubile nell'acqua.

Il bromuro di cerio non è cristallizzabile ed è molto deliquescente.

Fluoruro di cerio.

1940. Si trova in natura del perfluoruro di cerio puro. Vi si trova un composto di tre atomi di perossido di cerio e di due atomi di perfluoruro di cerio. Si conosce un composto naturale di fluoruro di cerio e di fluoruro d'ittrio. Finalmente si designa col nome *ittrocerite* un fluoruro triplo di cerio, di calcio e d'ittrio.

Fluoruro di cerio. Incontrasi a Finbo coll'ortite. Si trova in prismi essedri regolari. Questo è un fluoruro corrispondente al perossido.

Ittro-cerite. L'*ittro-cerite* viene intaccata dagli acidi zolforico ed idroclorico: per analizzarlo si tratta coll'acido zolforico e si dosa l'acido idro-fluorico per differenza; si concentra il liquore e lo zolfato di calce si depone. L'ittria ed il cerio si separano in seguito col processo che verrà indicato.

L'*ittro-cerite* contiene senza dubbio del fluoruro di calcio mescolato. Questo minerale non è cristallizzato. Incontrasi in masse opache il cui colore varia dal grigio al violetto. La sua frattura è lamellosa e la sua densità di 3,447. Si imbianca al cannello ma non si fonde.

Ossifluoruro di cerio. Anche questa specie venne ritrovata a Finbo. Il perossido ed il perfluoruro vi sono combinati nella proporzione di tre atomi a due atomi.

Zolfuro di cerio.

1941. Evvi unò zolfuro di cerio che si ottiene col far passare detto zolfuro di carbonio sull'ossido riscaldato a rosso. Si può ottenerlo anche col riscaldare l'ossido con un miscuglio di zolfo e di carbonato di soda, si prendono due parti di ossido, due di carbonato di soda, una e mezzo

di zolfo, e si pone il tutto in un crociuolo brascato. Si lava la massa, e si ottiene lo zolfuro di cerio puro. Questo zolfuro è di color rosso cinabro, quando è preparato collo zolfuro di carbonio. Quando si ottiene col fregato di zolfo, si presenta in piccoli cristalli o scaglie trasparenti, di color verde giallastro molto rassomigliante all'oro musivo. La sua composizione è però sempre la stessa.

Prima del calor rosso, esso si infiamma e sviluppa del gas zolforoso passando allo stato di sotto zolfato. Viene intaccato dall'acido nitrico; si depone dello zolfo. È intaccato dall'acido idroclorico a freddo, ed in generale da tutti gli acidi con ossigenanti anche i più deboli; si sviluppa dell'idrogeno zolfurato.

Lo zolfuro di cerio non viene decomposto nè dal potassio, nè dallo jodo, nè dal fosforo, ma il cloro lo intacca facilmente. La potassa lo intacca e lascia indietro un ossizolfato in polvere verde. Lo zolfuro di cerio deve contenere:

1 at. cerio	574,7	74
1 at. zolfo	201,1	26
	775,8	100

L'idrogeno zolfurato non ha azione sulle soluzioni di cerio. Gli zolfuri solubili decompongono e formano col cloruro un precipitato bianco che è uno zolfuro idrato. Gli stessi reattivi danno un precipitato verde carico nelle soluzioni di perossido. Questo è senza dubbio un sesquizolfuro idrato.

Seleniuro di cerio.

1942. Si ottiene il seleniuro di cerio col far passare una corrente di gas idrogeno sul seleniato di protossido, riscaldato a rosso in un tubo di porcellana. È polveroso, di color rosso bruno, di odore disgustoso. Coll'arrostitura, lascia sviluppare dell'acido selenioso, e si trasforma in selenito basico, bianco e polveroso. L'acqua non lo altera, tutti gli acidi lo disciolgono facilmente con sviluppo di idrogeno seleniato.

Fosfuro di cerio.

1943. Quando si riscalda a bianchezza del perossido di cerio in un tubo di porcellana, e si fa passare a traverso ad una corrente di gas idrogeno fosforato, si ottiene una polvere grigiastra, che consta di fosfuro e di fosfato di

cerio; gli acidi forti ne separano il fosfato senza intaccare il fosforo. Questo ha la forma di una polvere nera, che coll'arrostitura passa a poco a poco al bianco cangiandosi in fosfato.

Non può procurarsi il fosforo di cerio nè col trattare l'ossido di cerio col fosforo nè col riscaldare il fosfato di cerio in un crociuolo brascato; ciò che tende ancora a ravvicinare il cerio ai metalli terrosi.

Carburo di cerio.

1944. L'ossalato di cerio, riscaldato in vasi chiusi, ad un calor moderato, si cangia in un miscuglio polveroso di perossido e di carburo di cerio; trattando questo miscuglio coll'acido idroclorico, il perossido si discioglie con isviluppo di cloro, e rimane del carburo di cerio puro. Questo carburo è di color bruno nero, pesante ed inattaccabile dagli acidi. Riscaldato all'aria abbrucia prontamente, e si trasforma in perossido senza aumentare nè diminuire di peso. L'ossalato, riscaldato assai fortemente in vasi chiusi, dà una polvere di color giallo di zolfo, che sembra essere un composto di protossido e di deutossido.

Il signor Laugier ha ottenuto egualmente un carburo di cerio, col riscaldare in una storta l'ossido ridotto in pasta coll'olio. Questo carburo era nero, splendente in molti punti, e pesante quanto l'ossido impiegato.

Questo dunque è un quadri-carburo di cerio al pari del precedente. Quello che il signor Laugier ha ottenuto possiede la proprietà di infiammarsi spontaneamente in contatto dell'aria, come un piroforo. Si trasforma in gas carbonico ed in ossido rosso di cerio.

Sali di cerio.

1945. Vi sono dei sali di protossido e di deutossido di cerio.

I sali di protossido non hanno colore; il loro sapore è deciso e zuccherino; sono sempre acidi per le carte reattive. La maggior parte sono solubili nell'acqua e qualche volta nell'alcool. Non vengono intorbidati dall'idrogeno zolfurato, i monozolfuri alcalini vi formano un precipitato gelatinoso bianco. Il cianuro giallo di potassio e di ferro vi formano pure un precipitato bianco latteo, solubile negli acidi. Gli alcali vi formano un precipitato bianco insolubile in un'eccesso di alcali. La noce di gella non li fa precipitare.

I carbonati alcalini ne fanno precipitare un carbonato micacen. Le soluzioni di cerio precipitano ancora collo zolfato, col tartrato e coll'ossalato di potassa. Si forma collo zolfato di potassa uno zolfato doppio che è bianco.

I sali di deutossido di cerio non differiscono dai precedenti che per colore, che d'ordinario è rosso giallastro. Concentrati, vengono precipitati dallo zolfato di potassa. Si produce uno zolfato doppio che è giallo.

In generale i sali di protossido di cerio presentano della analogia coi sali di protossido di manganese o di ferro. I sali di perossido hanno pure dell'analogia con quelli di perossido di ferro o di tritossido di manganese.

Nessun metallo fa precipitare il cerio dalle sue soluzioni. Lo zinco ed il ferro non hanno azione. Quando si decompongono i suoi sali colla pila, l'acido e la base si separano, ma il metallo non viene ridotto.

Zolfato di protossido di cerio.

1946. È solubile; richiedesi un calor forte per decomporlo. Colla evaporazione, fornisce de' cristalli bianchi che si disciolgono facilmente nell'acqua senza colorarla, o che almeno non vi comunicano che una debole tinta rossa. Questa soluzione possiede un sapore zuccherino.

Questo zolfato si ottiene col disciogliere il carbonato di cerio nell'acido zolforico indebolito. È formato di

1 at. protossido	674,7	57,38
1 at. acido zolforico	501,1	42,62
	1175,8	100,00

Gli alcali non vi fanno provare che una decomposizione incompleta. Si formano dei zolfati doppi, tra i quali debbesi notare quello di potassa.

Lo zolfato doppio di cerio e di potassa è insolubile nell'acqua saturata di zolfato di potassa; ma è solubile nell'acqua bollente. È bianco, fusibile e facile a scomporsi col carbone, che lo converte in zolfuro di cerio ed in zolfuro di potassio. L'acido nitrico lo converte in bizolfuro di potassa ed in nitrato di cerio. Per separarne l'ossido di cerio, è necessario di fonderlo con tre volte il suo peso di carbonato di potassa. Ne risulta dello zolfato di potassa e dell'ossido di cerio che si separa coll'acqua.

Zolfato di perossido di cerio.

1947. Questo sale non è stabile. In soluzione offre un colore ranciato. Cristallizzato, è in prismi di color d'oro. Questi cristalli si trasformano poco a poco in un miscuglio di zolfato acido di protossido e di sotto-zolfato di perossido.

L'acido zolforico si unisce facilmente col perossido di cerio. Riscaldando leggermente una parte di acido, una di ossido e quattro di acqua, si ottiene una polvere cristallina lucida che sembra essere un sotto-zolfato. Aggiungendo dell'acido e riscaldando a lungo, si discioglie il tutto. Ne risulta un liquore ranciato che fornisce colla evaporazione dei cristalli ranciati e dei cristalli gialli. Sembra che colla ebullizione, lo zolfato di perossido venga ricondotto allo stato di zolfato di protossido, almeno in parte. Con una evaporazione rapida, non si ottiene che uno zolfato in polvere gialla.

Lo zolfato di perossido di cerio ha un sapore acido e zuccherino. Gli alcali agiscono sopra questo sale come sullo zolfato di protossido e non operano che una decomposizione incompleta. Si formano dei sali doppi coi zolfati alcalini prodotti. Questo zolfato può combinarsi collo zolfato di potassa, e forma un sale quasi insolubile nell'acqua fredda, ma solubile nell'acqua bollente. Una soluzione saturata di zolfato di potassa non lo discioglie. Questo sale doppio è di color ranciato.

Gli zolfati doppi di cerio e di potassa servono a caratterizzare questo metallo, e lo distinguono in particolare dall'ittrio con cui ha tanti caratteri comuni.

Selenito di deutossido di cerio.

1948. Il sale neutro ed il biselenito rassomigliano esattamente a quelli di ossido di uranio.

Selenito di protossido di cerio.

Questa è una polvere bianca, insolubile, ma che si discioglie nell'acido selenico e forma un biselenito solubile. Questa è una delle proprietà poco numerose, per le quali il protossido di cerio differisce dall'ittria.

Nitrato di protossido di cerio.

1949. È molto solubile anche nell'alcool; è trasformato

dal calore in perossido ed in acido nitroso. Quando viene riscaldato si fonde al principio e si rigonfia in seguito a causa dello sviluppamento dell'acido nitroso.

Si ottiene questo sale disciogliendo il carbonato nell'acido nitrico. Non si cristallizza facilmente. Il suo sapore è piccante al principio ed in seguito assai zuccherino. Le sue soluzioni sono scolorate.

Nitrato di perossido di cerio.

Il perossido di cerio si discioglie difficilmente nell'acido nitrico a freddo. Ma col sussidio del calore si ottiene un liquido giallastro che non si cristallizza, quando è ben saturato. Con un eccesso di acido, si ottengono coll'evaporazione dei cristalli bianchi lamellosi e deliquescenti. Coll'essiccamento, acquistano un color giallo. La loro soluzione si decompone col tempo, in un sotto sale giallo che si depona in polvere ed in un sale acido che rimane disciolto. L'aggiunta di una piccola quantità di nitrato di ferro comunica un color rosso di sangue alle soluzioni di nitrato di perossido di cerio.

Questo nitrato è solubile nell'alcool. Si decompone facilmente col fuoco.

Fosfato di cerio.

1950. L'acido fosforico ed i fosfati solubili formano un precipitato bianco nelle soluzioni di cloruro di cerio; questo è il fosfato di protossido. Gli acidi nitrico ed idroclorico lo disciolgono, ma l'acido fosforico non lo discioglie.

Arseniato di cerio.

1951. L'arseniato neutro di cerio è insolubile nell'acqua, ma si discioglie facilmente negli acidi ed anche nell'acido arsenico. Quest'acido non precipita le soluzioni di cloruro di cerio. Si deve dunque ricorrere alle doppie decomposizioni.

L'arseniato acido di cerio non si cristallizza, ma si riduce in una massa gelatinosa acolorata.

Carbonato di protossido.

1952. Il carbonato di protossido è in isoglie perlacee bianche; si decompone col calore e coll'azione degli acidi; si ottiene col decomporre un sale di protossido con un

carbonato alcalino, o col far passare dell'acido carbonico nell'acqua che tiene in sospensione dell'idrato di protossido. Il primo processo è assai migliore. Siccome la reazione è accompagnata da uno sviluppo notabile d'acido carbonico, così è evidente che questo carbonato, è più o meno basico.

Colla calcinazione, rimane un ossido salino e si sviluppa un miscuglio di ossido di carbonio e d'acido carbonico.

Silicati di cerio.

1953. La natura presenta diverse varietà di questi silicati, cioè il silicato semplice, il silicato ferruginoso e diversi silicati contenenti dell'ittria.

Cerite. Questo è meno raro dei minerali di cerio. Veniva confuso altre volte coi minerali di tungsteno; la sua analisi condusse alla scoperta del cerio. La cerite si ritrova a Ryddarbyttan. Il suo colore varia dal rosso al bruno. Questo è un minerale amorfo, opaco, la cui densità è di 4,66. Ecco la sua composizione:

Protossido di cerio . . .	68,6
Perossido di ferro	2,0
Calce	1,2
Acqua	9,7
Silice	18,0
	99,5

La cerite contiene delle tracce d'ittria e di manganese. Questo minerale è essenzialmente composto di silicato di protossido di cerio idrato che contiene

1 at. protossido . . .	674,7
1 at. silice	192,0
2 at. acqua	112,5
	979,2

Si è sempre dalla cerite che si ottengono le combinazioni di cerio. Questo minerale viene facilmente intaccato dagli acidi forti, come l'acido nitrico e l'acqua regia. Questi acidi disciolgono il protossido di cerio.

Allanite. Questo è un minerale nero bruno, amorfo, appannato, facile a polverizzarsi a di una densità tra 3,5 a 4,0. Al cannello si rigonfia e si fonde imperfettamente in una scorie nera.

L'allanite è intaccabile dagli acidi; non è forse che un miscuglio di anfibolo e di cerite. Ecco la sua composizione:

Protossido di cerio . . .	9,2
Protossido di ferro . . .	4,1
Calce	25,4
Silice	31,5
Acqua	26,4
	96,6

Gadolinite. Questo è un minerale nero, fragile, a frattura concoide, di una densità eguale a 4,05. È opaca ed abbastanza duro per segnare il quarzo.

La gadolinite è intaccata dagli acidi forti. Al cannello non si fonde senza aggiunta, ma quando si rende incandescente il suo color nero passa al grigio.

Ecco la composizione delle gadolinite d'Ytterby secondo il signor Berzelius.

Protossido di cerio . .	16,69
Ittria	45,00
Ossido di ferro	10,26
Silice	25,80
Perdita per calcinazione	0,60
	98,35

Questo è un composto di quattro atomi di silicato dentro d'ittria, di un atomo di silicato di protossido di ferro basico, e di un atomo di silicato di protossido di cerio bibasico.

Le gadolinite sono sempre nere, brillanti ed intaccabili dagli acidi. Ma in quelle che si incontrano a Kararfvet; si trovano dei silicati di calce, di manganese e di glucina oltre quelli d'ittria, di ferro e di cerio.

Orthite. Questo è un minerale che si ritrova a Finbo. Rassomiglia molto alla gadolinite, ma è fusibile al cannello. Contiene:

Silice	32,0
Allumina	14,8
Calce	7,8
Ittria	3,4
Protossido di manganese	3,4
Protossido di ferro . . .	12,4
Protossido di cerio . . .	19,5
Acqua	5,4
	98,7

Pyrörhite. Il signor Berzelius ha dato questo nome ad una varietà d'orthite che si ritrova a Kararfvet. Contiene 25 per cento di carbone e prende fuoco al cannello.

Trattamento de' minerali di cerio.

1954. Si ha sempre in vista in questo trattamento la preparazione del perossido e del carbonato di protoossido. Col mezzo di questi due corpi si può procurare lo zolfuro; con questo si prepara il cloruro, ed in fine quest'ultimo fornisce il cerio metallico. D'altronde dato il perossido ed il carbonato di protoossido, si possono ottenere tutti i sali di cerio.

La cerite essendo il minerale il più comune tra quelli che contengono il cerio, si è sempre dalla cerite che viene estratto. Ecco il metodo il più semplice.

Il signor Laugier riduce la cerite in polvere e la tratta coll'acido nitrico o coll'acqua regia al calore della ebollizione. L'acido nitrico si colorisce in rosa, l'acqua regia acquista una tinta gialla. Si reitera il trattamento sino a che questi acidi continuano a colorirsi. Il residuo è formato di silice quasi pura. Il liquore evaporato a secco lascia indietro una massa rossastra che si discioglie nell'acqua fredda, ad eccezione di alcune tracce di silice. Questa soluzione acquosa, mista con un eccesso di ammoniaca, fornisce un precipitato rosso di mattoni contenente molto ossido di cerio ed un poco di ossido di ferro. Si lava esattamente e si mette ancora umido in digestione con una soluzione di acido ossalico. Si forma dell'ossalato di cerio insolubile in polvere bianca rosea e dell'ossalato di ferro che si discioglie. Si getta sul filtro e si lava. Calcinato all'aria, l'ossalato di cerio si converte in perossido di cerio affatto puro.

Analisi delle sostanze cerifere.

1955. Il cerio si separa in generale abbastanza facilmente dagli altri ossidi metallici. Si dosa allo stato di perossido. Ecco; siccome esempio, l'analisi della cerite.

Questo minerale si ritrova in masse miste di galena, di rame piritoso, di pirite di ferro e di carbonati di calce e di magnesia. Siccome non è intaccabile dall'acido acetico, si tratta con questo acido, si discioglie la calce e la magnesia; non rimane allora che la cerite e gli altri minerali metallici. Si intacca il residuo coll'acqua regia, e si fa bollire sino a che continua a disciogliersi qualche cosa. Si

decauta la soluzione acida, si evapora, e si riprende il residuo coll'acqua. Rimane dello silice in gelatina. Essa può contenere del cloruro di piombo che si separa trattandola coll'acido idroclorico bollente che discioglie il cloruro di piombo. Il primo liquore acido contiene il rame, il ferro, il cerio e l'acido zolforico. Si precipita quest'acido con un asse di barite; si precipitano in seguito i tre ossidi, e se ne separa quello di rame coll'ammoniaca. Si ridisciolgono allora gli ossidi di ferro e di cerio, il carbonato di ammoniaca versato goccia a goccia, precipita da prima il perossido di ferro ed indi il carbonato di cerio.

In generale la separazione del cerio in un'analisi obbliga di rado a ricercare dei metodi particolari. Non è che in quanto si avrebbe ad un tempo del cerio e dell'ittria che bisognerebbe ricorrere ad un mezzo speciale. Siccome questi due corpi si incontrano spesso insieme, così bisogna sempre assaggiarli l'uno e l'altro sotto questo punto di vista.

I due ossidi essendo disciolti nell'acqua regia, si fa evaporare la soluzione per espellere l'eccesso di acido, e si ridiscoglie il residuo in 100 o 150 volte il suo peso d'acqua; si aggiunge alla soluzione un pezzo di zolfato di potassa nentro bastante per saturarla, e si mantiene alla superficie del liquido perchè si disciolga più facilmente. Si abbandona il liquore a se stesso e si forma un precipitato di zolfato doppio di perossido di cerio e di potassa. Si lava questo precipitato con una soluzione satura di zolfato di potassa. Non si può dosarlo in questo stato; si fonde con tre volte il suo peso di carbonato di potassa, si lissiva il residuo e si ottiene del perossido di cerio puro. In quanto all'ittria, essa è rimasta nel liquore collo zolfato di potassa ed un poco di cerio. Si precipita l'ittria, e la si calcina. Il colore rimane bianco se non contiene ossido di cerio. Se è gialla, si deve trattare l'ittria col carbonato di ammoniaca che non discioglie che quest'ultima.

Il ferro si separa dal cerio abbastanza facilmente quando è al massimo di ossidazione; si precipita con un carbonato alcalino prima del cerio. Si può anche far precipitare i due ossidi e discioglierli nell'acido acetico. Si fa evaporare la soluzione a secco e la si tratta in seguito coll'acqua; l'acetato di cerio si discioglie solo, essendo stato quello di ferro decomposto colla evaporazione. Si può anche dopo di avere precipitato i due ossidi coll'ammoniaco, trattare la massa coll'acido ossalico, che non discioglie che il ferro. Finalmente può operarsi la separazione alla via secca, fondendo i due ossidi in un crociuolo brascato con

un silicato; il ferro da un bottone di ghisa e il cerio passa nella scorie.

Il cerio ed il manganese possono separarsi col mezzo dello zolfato di potassa, come nel caso dall'ittria. Ma il miglior mezzo consiste nel trattare la massa a rosso colla potassa o col nitro. Si forma del manganesiato di potassa, che si estrae coll'acqua. Rimane del perossido di cerio. Questo processo è buonissimo quando vi è poco manganese. Quando ve n'è molto, si ricorre al cloro che trasforma il cerio in cloruro solubile ed il manganese in perossido insolubile. Si stemperano gli ossidi idrati nell'acqua; e vi si fa passare una corrente di cloro, sino a che ve ne sia un eccesso sensibile nel liquore.

CAPITOLO IX.

TUNGSTENE. COMPOSTI BINARJ E SALINI DI QUESTO METALLO.

1956. **L'**ACIDO tungstico è stato scoperto da Scheele nel 1780, nel minerale stato in seguito chiamato *scheelia calcare* che non è altro che un *tungstato di calce*. Poco tempo dopo i signori d'Elhuyart dimostrarono la presenza dell'acido tungstico nel wolfram in cui è unito cogli ossidi di ferro e di manganese. Giunsero inoltre a ricavarlo dall'acido tungstico un metallo nuovo che ricevette il nome di tungsteno. Esso ha la più grande analogia col molibdeno.

È grigio, spongoso o granulare; è senza splendore, quando non è stato imbrunito, ma diviene splendente collo strofinamento. È quasi infusibile. La sua densità che è eguale a 17,6 lo rende assai notabile perchè lo ravvicina ai metalli nobili come l'oro ed il platino. È più duro del molibdeno.

Passa facilmente allo stato d'ossido coll'arrostitura ed iudi allo stato di acido. Ben decompone l'acqua e questo liquido non lo altera che per l'ossigeno che esso discioglie. L'acido zolforico e l'acido idroclorico concentrati non li intaccano. L'acido nitrico e l'acqua regia lo trasformano in acido tungstico. Gli alcali sotto l'influenza dell'aria e di un calor rosso, lo fanno passare allo stato di acido e danno dei tungstati. Il nitrato di potassa produce lo stesso effetto.

Lo zolfato non si combina direttamente con lui. Si allunga con tutti i metalli, si indurisce, e si comporta come il molibdeno con essi. Non altera molto il colore dei metalli. Può dare delle leghe duttili col ferro, col rame e collo stagno.

Il tungsteno si ottiene facilmente nel crociuolo brascato col mezzo del acido tungstico. Ma quantunque sia facile la riduzione, è però difficile di fondere il metallo ridotto. Nella maggior parte dei casi non si ha che una massa spongosa assai dura, agrissima ed appena intaccabile dalle migliori lime. La presenza di un carbonato alcalino rende la riduzione più facile. Laonde quando si riscalda al cannello sul carbone un miscuglio di acido tungstico, e di carbonato di soda, si può ottenere facilmente il tungsteno allo stato di una polvere grigia d'acciajo.

Si ottiene del tungsteno più puro col ridurre l'acido tungstico coll'idrogeno secco. Bisogna riscaldare fortemente. Il metallo è in polvere di color grigio carico. Quando si sostituisce il tungstato acido di potassa all'acido tungstico, il metallo che procede dall'eccesso di acido decomposto dall'idrogeno, acquista uno splendor metallico più deciso, avendo la presenza del tungstato di potassa che fa le funzioni di flusso, favorita la sua cozione.

Una soluzione di tungstato di ammoniaca posta in contatto collo zinco dà del tungsteno metallico io polvere bruna.

Protoossido di tungsteno.

1957. Questo ossido, poco noto, è stato esaminato da Berzelius. È bruno poco carico. Si ottiene anche in pagliette metalliche brune o rossastre. Riscaldato in contatto dell'aria, abbrucia come l'esca, e si trasforma in acido tungstico. Preparato in via umida questo ossido è rosso di rame, dà colla soda una combinazione di un bel color d'oro.

Contiene :

1 at. tungstene	1207,6	85,54
2 at. ossigeno	200,0	14,46
	1407,6	100,00

Quando si riscalda un miscuglio di tungstato di potassa e d'idroclorato di ammoniaco, l'acido tungstico viene ridotto dall'idrogeno dell'ammoniaca in ossido, che si separa quando si discioglie la massa nell'acqua. Wohler applica questa proprietà alla preparazione dell'ossido di tungsteno nel modo seguente: si fonde un miscuglio di una parte di wolfram polverizzato e di due di carbonato di potassa; si discioglie il residuo nell'acqua e si aggiunge

una parte e mezza di idroclorato di ammoniaca; allora si evapora a siccità, e si fa arrossire la massa in un crociuolo d'Assia, sino a che il sale ammoniacale sia interamente decomposto ed evaporato. Disciogliendo la massa fusa nell'acqua calda, si separa una polvere nera pesante, che è l'ossido di tungsteno. Si fa bollire con una debole soluzione di potassa pura, per separare una piccola porzione di tungstato di potassa acido, poco solubile, ed in fine si lava coll'acqua pura. Quando si vuole avere dell'acido tungstico non si ha che a riscaldare queat' ossido in un crociuolo aperto; prende fuoco ed abbrucia vivamente cangiandosi in una polvere gialla.

Si ottiene l'ossido di tungsteno anche col far passare dell'idrogeno sull'acido tungstico, e sospendendo l'operazione a rosso. L'acido diviene al principio azzurro, e si forma del tungstato di tungsteno. Passa in seguito allo stato di ossido bruno carico; finalmente il metallo stesso diviene libero. Questa operazione è dunque difficile a regolarsi. Riscaldando per lungo tempo l'acido tungstico in un crociuolo, è ancora ricondotto allo stato d'ossido di tungsteno. La riduzione si fa senza dubbio coll'idrogeno carbonato. Bisogna che l'acido sia purissimo. Si ottiene anche col trattare l'acido tungstico per la cementazione. Finalmente quando si mette l'acido tungstico nell'acqua carica d'acido idroclorico, e che si aggiunga dello zinco, l'ossido di tungsteno si precipita in pagliette splendenti di color rosso di rame.

L'ossido così ottenuto non si conserva che sotto l'acqua; col contatto dell'aria atmosferica, diviene all'istante azzurro e si cangia tosto completamente in acido tungstico.

L'ossido di tungsteno può dunque presentarsi sotto due forme perfettamente distinte. Decomponendo l'acido tungstico cristallino coll'idrogeno a caldo oppure decomponendo questo stesso acido coll'idrogeno nascente, si ottiene in pagliette di un bel colore capreo. Trattando un tungstato alcalino con un sale ammoniacale a caldo, si presenta al contrario in polvere nera che acquista sotto il brunitojo uno splendor metallico col color grigio dell'acciajo. Questi fenomeni singolari vengono attribuiti dal signor Wöhler ad una differenza nello stato di aggregazione che sembra in fatti la loro sola causa. L'ossido cristallino avendo sempre il colore capreo e l'ossido polveroso offrendo sempre la tinta dell'acciajo.

1958. *Composti di ossido di tungsteno e di soda.* Quando si fa fondere ed arrossare in una bolla di vetro il tungstato di soda neutro nel gas idrogeno; non si osserva al-

cuna azione. Ma quando si fa la stessa esperienza col tungstato acido di soda, la superficie della materia incomincia ben tosto ad acquistare il colore e lo splendor metallico del rame. Questo effetto si propaga a poco a poco nella massa intera. Col raffreddamento il colore passa al gislio d'oro. Il prodotto venendo trattato coll'acqua, questo discioglie del tungstato di soda neutro, e rimane una polvere cristallina pesante, del colore e quasi dello splendor metallico dell'oro. Facendo bollire la massa con acqua, non si giunge a separarne tutto il tungstato di soda. Si fa dunque digerire la polvere residua nell'acido idroclorico concentrato per decomporre il tungstato aderente. Si fa in seguito bollire il residuo con una soluzione di potassa pura per togliere l'acido tungstico ed in fine si lava coo acqua. Per ottenere la combinazione pura, è necessario di adoperare tutte queste precauzioni.

Questo composto è gislio, di aspetto metallico, cristallizzato in cubi tanto più grandi quanto più lenta procede l'operazione. Nella massa salina ridotta, si trovano spesso delle cavità le cui pareti sono formate da una aggregazione di piccoli cubi assai brillanti. Questa combinazione è di uno splendore e di una bellezza eguagliata da ben pochi prodotti chimici. Sospesa in polvere finè nell'acqua e osservata per trasmissione al sole, è trasparente come l'oro e di color verde. Non viene decomposta da alcun acido, e nemmeno dall'acqua regia. Non vi è che l'acido idrofluorico coconcentrato che la decomponga e disciolga. Le soluzioni degli alcali pari non hanno azione su di essa. Riscaldata in contatto dell'aria atmosferica, cambia di colore, si rammollisce, si fonde e si trasforma in parte in tungstati di soda. Ma non si arriva a convertire la massa intera in tungstato di soda, nemmeno operando nel gas ossigeno, quantunque l'azione sia accompagnata da combustione.

Il cloro secco e puro converte questo composto in cloruro di tungsteno, cloruro di sodio, acido tungstico ed ossido di tungsteno. Lo zolfo agisce nello stesso modo.

Questa combinazione è composta di

4 at. ossido di tungsteeo	87,81
1 at. soda	12,19
	100,00

Acido tungstico.

1959. Corrisponde per la sua composizione all'acido molibbdico. Puro è giallo chiaro, senza sapore, insolubile; allo stato di idrato, rimane in sospensione ed attraverso i filtri specialmente quando viene precipitato dal tungstato di ammoniaca. Quest'acido è infusibile, inalterabile all'aria, senza azione sui colori azzurri vegetali; la sua densità è di 6,16. Il calore e la luce sembrano ricondurlo allo stato di tungstato di protossido verdastro od azzurrognolo. Può essere che questa alterazione sia dovuta alle sostanze straniere che la sua preparazione vi ha lasciate, per es. ad un poco di polvere. Si combina cogli acidi potenti e forma così dei composti insolubili di color giallo pallido; si combina coll'ammoniaca, quando non è stato calcinato.

Dà al cannello col borace un vetro giallo o rossastro secondo le proporzioni. Collo zolfato si comporta nello stesso modo alla fiamma esterna; ma al di dentro della fiamma produce un bel colore azzurro, simile a quello dell'ossido di cobalto, quando l'acido è puro; il ferro, il manganese alterano questo colore. Calcinato non è intaccabile dagli acidi; allo stato nascente, viene disciolto dell'acido idroclorico ma ne è espulso dall'acqua di questa soluzione.

Calcinato non si scioglie negli alcali. La sua combinazione colle basi non ha luogo allora che a calor rosso. È formato di

1 at. metallo	1507,7	80,09
3 at. ossigeno	300,0	19,91
	1507,7	100,00

1960. Si può ottenere quest'ossido con diversi processi. Il primo consiste nell'arrostire il protossido. Si ottiene così con molta facilità ed è purissimo.

Si ottiene anche calcinando a vaso aperto il tungstato di ammoniaca.

Altre volte si otteneva nel modo seguente. Dopo di avere intaccato il wolfram coll'acqua regia, che scioglie gli ossidi di ferro e di manganese, rimane un residuo formato essenzialmente d'acido tungstico. Si tratta con un alcali che forma un tungstato solubile; si versa nella soluzione dell'acido nitrico o zolforico che forma un precipitato bianco, composto triplo di acido zolforico, d'acido tungstico

e di alcali si decanta e si fa bollire questo deposito coll'acido zolfurico. L'acido tungstico abbandona l'alcali e l'acido zolfurico a cui trovavasi combinato e diviene giallo; si lava e si calcina.

Il meglio è di servirsi dell'ammoniaca per disciogliere l'acido tungstico impuro e dell'acido nitrico per decomporre questo tungstato di ammoniaca. Il precipitato calcinato fornisce dell'acido nitrico.

Berzelius sostituisce all'ammoniaca l'idrozolfato d'ammoniaca in eccesso. Si ottiene così dello zolfaro di tungsteno che si discioglie nell'idrozolfato alcalino. Decomponendo quest'ultimo coll'acido nitrico, si ha un deposito di zolfuro di tungsteno che si trasforma in acido tungstico coll'arrostitura.

Cloruri di tungsteno.

1961. *Percloruro di tungsteno.* Il signor Wohler l'ottiene quasi puro col riscaldare l'ossido di tungsteno nero nel cloro; si forma nello stesso tempo dell'acido tungstico. La combinazione ha luogo con sviluppo di luce; la bolla di vetro si riempie di un fumo giallo, che si condensa in scaglie di color bianco giallastro, e che forma finalmente un sublimato analogo all'acido borico nativo. In contatto dell'aria, questo cloruro si cangia in acido tungstico ed in acido idroclorico. Coll'azione dell'acqua questa decomposizione è più rapida, quantunque non sia istantanea; si depone dell'acido tungstico purissimo e si forma dell'acido idroclorico. Nell'ammoniaca si discioglie con legger sibilo e con sviluppo di calore. Si volatilizza a una bassa temperatura senza fondersi. Il suo vapore ha un color giallo carico. Riscaldato sopra una lastra di platino alla fiamma dell'alcool, si decompone nel momento in cui si volatilizza per l'azione del vapor d'acqua della fiamma. Si forma dell'acido idroclorico e l'acido tungstico prodotto si sviluppa in un fumo luminoso, che si condensa nell'aria in grandi fiocchi leggerissimi.

Il clorure di tungsteno deve essere composto di:

6 at. cloro	1327,8	52,3
1 at. tungsteno	1207,6	47,7
	2535,4	100,0

1962. *Proto-cloruro di tungsteno.* Si forma, quando si riscalda il tungstato metallico nel cloro. Il metallo prende fuoco e si caugia interamente in cloruro. Questo si pre-

aenta in aghi fini, di color rosso carico, ad un di presso come il cinabro. Si fonde facilmente, entra in ebollizione e si volatilizza. Il vapore ha un color rosso ancora più carico di quello dell'acido nitroso. Messa nell'acqua, questo cloruro diviene tosto violetto, decomponendosi a poco a poco in ossido di color violetto ed in acido idroclorico. Questo cloruro si discioglie con isviluppo di gas idrogeno in una soluzione di potassa pura; si forma del tungstato di potassa e del cloruro di potassio. Coll'ammoniaca caustica, si sviluppa egualmente del gas idrogeno; si forma una soluzione giallastra che si scolorisce, quando viene riscaldata dolcissimamente: depona dell'ossido di tungsteno bruno.

Questo cloruro sembra essere analogo all'ossido, e deve essere composto di

4 at. cloro	885,2	42,4
1 at. tungsteno	1207,6	57,6
	2092,8	100,0

1963. *Cloruro rosso*. Si forma d'ordinario col percloruro ma in quantità piccolissima. Questo cloruro è il più bello di tutti; si presenta in aghi trasparenti di un bel rosso e spesso assai lunghi; si fonde facilissimamente ad un dolce calore e si cristallizza col raffreddarsi in lunghi raggi trasparenti che si stendono sul vetro. È più volatile dei due altri cloruri. Il suo vapore ha il colore dell'acido nitroso. In contatto dell'aria umida, si cangia ben tosto in acido tungstico. Gettato nell'acqua, si rigonfia come la calce caustica, sviluppa molto calore; fa udire un sibilo e si cangia tutto ad un tratto in acido tungstico.

La sua composizione non è ancora nota.

Zolfuro di tungsteno.

1964. Questo è lo zolfuro corrispondente al protossido. Si forma col riscaldare l'acido tungstico con sei volte il suo peso di cinabro; è in polvere nera grigiastrea, che acquista lo splendor metallico sotto al brunitojo. Si può averla in iscaglie. Il calore non la decompone. L'arrostitura la cangia in acido tungstico ed in gaz zolforoso.

Contiene:

1 at. tungsteno	1207,6	74,89
2 at. zolfo	402,2	25,11
	1609,8	100,00

Si è questo zolfuro che si produce, quando si riscalda l'acido tungstico ad una temperatura bianca nel vapore di zolfo od in una corrente di idrogeno zolfurato.

Perzolfuro di tungsteno.

1965. Il signor Berzelius è giunto ad ottenere uno zolfuro di tungsteno corrispondente all'acido tungstico. A questo scopo mette l'acido tungstico in contatto coll'idrozolfato di ammoniaca in eccesso. Si produce del perzolfuro di tungsteno che si discioglie nell'idrozolfato. Trattato il liquore coll'acido idroclorico in leggero eccesso, lascia sviluppare dell'idrogeno zolfurato e fornisce un precipitato bruno fulvo che è il perzolfuro di tungsteno.

Questo zolfuro è leggermente solubile nell'acqua fredda. Lo è un poco di più nell'acqua bollente. Le sue soluzioni sono gialle. La presenza di un sale impedisce la dissoluzione. Questo zolfuro viene decomposto dal calore. Perde dello zolfo e passa allo stato di protozolfuro.

Questo zolfuro giallo fa le funzioni di acido coi zolfuri alcalini. Lo zolfuro doppio di potassio e di tungsteno è solubile. Si può formarlo col riscaldare lo zolfuro di tungsteno con una soluzione di zolfato alcalino. Il liquore diviene giallo carico.

Il perzolfuro di tungsteno è formato di

1 at. tungsteno.	1207,6	66,22
3 at. zolfo	602,2	33,78
	1809,8	100,00

Il perzolfuro di tungsteno si discioglie negli alcali ed anche nei carbonati alcalini, egualmente della maggior parte di zolfuri acidi.

Tungstati.

1966. I tungstati di potassa, di soda, di ammoniaca, sono solubili; tutti gli altri sono insolubili. Questi sali sono sempre fusibili, quando non vengono decomposti dal calore; i tungstati alcalini sono poco colorati o giallastri; gli altri hanno delle tinte diverse. Posti in contatto cogli acidi forti, sono decomposti. L'acido molibdico ed anche diversi acidi vegetali li decompongono pure. Il più delle volte il precipitato è composto di molto acido tungstico, di un poco dell'acido adoperato e di un poco della base del tungstato; qualche volta contiene i due acidi soltanto

L'acido zolforico è il solo che non dà precipitato colle soluzioni dei tungstati; e ciò a motivo che il composto triplo che forma è solubile. Gli acidi forti che si fanno bollire coi tungstati, li decompongono totalmente e mettono in libertà l'acido affatto puro.

La maggior parte dei tungstati delle quattro ultime sezioni sono fusibili; sono riducibili dal carbone e danno assai frequentemente delle leghe.

I tungstati solubili hanno una reazione alcalina. Quando sono neutre non sono alterate dall'idrogeno.

Il protocloruro di stagno, lo zinco, il ferro producono nei tungstati acidi o resi acidi un precipitato azzurro. Gli idrozolfati non lo intorbidano a meno che non vi si aggiunga un acido. Il precipitato è un perzolfuro. Il cianuro di potassio e di ferro danno un precipitato bruno coll'aggiunta di un acido. Questo deposito è leggermente solubile.

1967. *Tungstato di potassa.* Il tungstato di potassa è deliquescente, non cristallizzabile, solubilissimo nell'acqua. Il suo sapore è stiptico e caustico. Riscaldato a rosso, in contatto col gas idrogeno, non viene alterato quando è neutro. Ma il tungstato acido di potassa lascia decomporre il suo eccesso d'acido che passa allo stato metallico.

1968. *Tungstato di soda.* Questo sale è solubile in quattro parti di acqua fredda ed in due parti di acqua bollente; col raffreddamento si cristallizza in lamine esaedre.

Il bitungstato di soda si converte sotto l'influenza dell'idrogeno, a caldo, in un composto di soda e d'ossido di tungsteno ed in un tungstato neutro.

1969. *Tungstato di calce.* È granulare quando vien preparato per doppia decomposizione. Questo sale trovasi in natura. È noto dai mineralogi sotto il nome di *Schéelin calcare*. Si è nell'analizzarlo che Scheele vi ha scoperto l'acido tungstico.

Il tungstato di calce ha un color bianco giallastro, ed un aspetto grasso; la sua forma è un ottaedro regolare; il suo peso varia da 5,8, a 6; infusibile senza aggiunta; col borace dà un vetro scolorato.

Questo minerale è stato esaminato da Klaproth e Berzelius; l'acido contiene tre volte l'ossigeno della base; si è il tungstato neutro. Si può analizzarlo coi carbonati alcalini o col processo seguente che è preferibile.

Si riduce il minerale in polvere; si fa bollire coll'acido nitrico per molto tempo. Si diluisce con acqua, e si lava il residuo per estrarre il nitrato calcareo. Si versa in seguito dell'ammoniaco sul residuo; questa si impossessa dell'acido tungstico. Ripetendo questa operazione sulla

parte non luteacea, si può al principio isolare la matrice silicea; se il minerale contiene del ferro, o del manganese, siccome questi metalli sono in piccola quantità, così si trovano nella soluzione acida. Si precipitano coll' ammoniaca o cogli idrozolfati. La calce viene separata coll' ossalato d' ammoniaco; l' ossalato di calce calcinato, e convertito in zolfato dà la preparazione di questa sostanza.

In quanto all' acido tungstico che trovasi nella soluzione ammoniacale, si ottiene coll' evaporarla, e col riscaldare il residuo a rosso in un crociuolo aperto.

Questo tungstato contiene:

Calce	80,9
Acido	19,1
	100,0

1970. *Tungstato di magnesia.* Questo sale è inalterabile all' aria, si cristallizza in prismi a quattro facce. È un poco solubile nell' acqua.

Wolfram. Tungstato di ferro e di manganese.

1971. Il tungstato non incontrasi in natura che in piccolissimo numero di combinazioni, poichè non lo si conosce che allo stato di tungstato di calce, di tungstato di piombo, e di tungstato di ferro e di manganese o di wolfram.

Questi minerali trovansi nei terreni antichi. Il wolfram od il tungstato doppio di protossido di ferro e di manganese trovansi nelle stesse località del molibdeno zolfurato. Accompagna d' ordinario i minerali di stagno. Si trova del wolfram in Sassonia, in Isvezia, nella Cornovaglia, in Ispagna. La Francia ne possiede nei contorni di Limoges.

Questo minerale è nero bruno o grigio carico. Ha lo splendore debolmente metallico. È ora in massa, ora cristallizzato. Non è trasparente e si polverizza facilmente. La sua densità varia da 7, o a 7,3. Non è magnetico e non si fonde da solo col cannello. Col borace fornisce un vetro verdastro; collo zolfato di soda ammoniacale, fornisce un vetro rosso carico.

Sonvi evidentemente più varietà di wolfram. Il signor Berzelius ha trovato nel più comune

Acido tungstico	74,3
Protossido di ferro . . .	18,3
Id. di manganese	6,2
Silice	1,2
	100,0

Il wolfram di Limoges contiene la stessa quantità di acido; ma gli ossidi di ferro e di manganese vi si ritrovano a pesi eguali.

Tungstato di piombo.

1972. Evvi un tungstato di piombo naturale che ha la stessa forma del molibdato di piombo. I due acidi sono isomorfi.

Tungstato di tungsteno. Acido tungstico.

1973. È un vero tungstato di tungsteno. Questo è il prodotto azzurro che si ottiene tutte le volte che l'acido tungstico è posto in contatto con corpi disossigenanti. Si forma da prima un tungstato di tungsteno prima che l'acido sia ricondotto completamente allo stato di ossido. Si è ancora lo stesso composto che si forma quando l'ossido di tungsteno viene posto in presenza dei corpi ossigenanti. Prima della sua completa conversione in acido tungstico si forma in primo luogo del tungstato di tungsteno.

Questo composto è di un azzurro puro. Riscaldato in contatto dell'aria, si converte rapidamente in acido tungstico. Passa allo stesso stato o piuttosto a quello di tungstato sotto l'influenza delle basi col contatto dell'aria.

Analisi delle sostanze tungstifere.

1974. Il tungsteno si dosa allo stato di acido tungstico; ma l'analisi è imperfetta perchè se ne discioglie un poco negli acidi. Questa quantità, debolissima in vero, essendo relativa alla quantità del liquido delle lavature, potrebbe produrre dei gravi errori, se si trattasse di determinare delle piccole quantità di tungsteno. Si deve aggiungere che l'acido tungstico combinato con un alcali, non può esserne separato completamente che con difficoltà. In quasi tutti i casi però, la dosatura è fondata sulla insolubilità dell'acido tungstico negli acidi, e la sua solubilità nell'ammoniaca.

Non esserlo ancora sulla circostanza che lo zolfuro precipitato di un idrozolfato è solubile in un eccesso di quest'ultimo. Siccome però gli acidi non lo precipitano per intero nemmeno da questa soluzione, così si ricade nelle stesse incertezze.

Sarebbe più sicura l'operazione quando si dosasse il tungsteno col mezzo del tungstato di ammoniaca che si

farebbe evaporare e che si riscalderebbe in vasi aperti per convertirlo in acido tungstico. Si eviterebbero in tal modo gli inconvenienti delle lavature e quelli prodotti dalla difficoltà di separarne gli alcali fissi.

CAPITOLO X.

MOLIBDENO. COMPOSTI BINARJ E SALINI DI QUESTO METALLO.

1975. **I**L molibdeno venne scoperto da Schéele nel 1778, nello zolfuro di molibdeno. Non si ottiene in bottone ben fuso, ma in massa porosa od in globetti. La massa porosa è simile al platino in isponga ma è però un poco più scura. I grani sono sensibilmente cristallini. Qualche volta sono bianchi d'argento. Ottenuto colla riduzione dell'ossido, questo metallo non ha molto splendore; ma ne acquista allo strofinamento. La sua densità è di 8,6. All'aria ed alla temperatura ordinaria, sembra alterarsi dopo molto tempo; ma l'ossidazione è superficiale. L'arrostitura lo converte al principio in ossido bruno, indi in acido molibdososo che è azzurro, ed in fine in acido molibdico che è bianco. Ma questa ossidazione non si propaga in tutta la massa, arrestandosi alla superficie. Molto spesso il metallo prende fuoco nel momento della ossidazione. Il molibdeno non decompone l'acqua.

L'acido nitrico lo intacca vivamente e lo fa passare allo stato di acido molibdico. L'acido zolforico concentrato viene cangiato in acido zolforoso e produce del protoossido o dell'acido molibdososo. L'acido idroclorico, l'acido fosforico, non hanno azione. L'acido arsenico reagisce col sussidio del calore, e dà dell'acido arsenioso e dell'acido molibdososo.

Gli alcali disciolti hanno piccola azione su questo metallo; ma per yia secca, l'ossidazione, all'aria, è singolarmente favorita della loro presenza, e si formano dei molibdati. Il nitrato di potassa agisce vivamente.

Quasi tutti i metalli possono entrare il lega col molibdeno; in debole quantità, altera poco il loro colore o la loro duttilità; vi danno della durezza o della infusibilità.

Il molibdeno si prepara col ridurre l'acido molibdico col carbone. Questa operazione richiede una temperatura eccessivamente elevata per agglomerare il metallo, e può accadere che una parte dell'acido si volatilizzi prima di essere ridotto, specialmente se si opera sopra una massa considerevole. Val dunque meglio operare sopra un miscuglio di acido e di carbone che per semplice cementazione.

Protossido di molibdeno.

1976. È bruno nero carico, appena noto, poco permanente. Si ottiene col decomporre l'acido molibdico con una quantità determinata di carbone. All'aria umida diviene azzurro, e si cangia in acido molibdoso. Contiene

1 at. molibdeno	596,8	85,9
1 at. ossigeno	100,0	14,1
	696,8	100,0

L'idrato si ottiene col far precipitare un sale di protossido coll' ammoniaca. Questo idrato è bruno carico. Essiccato è nero. Si ottiene questo idrato tutte le volte che si tratta l'acido molibdico con uno dei metalli che decompongono l'acqua. Lo zinco opera prontissimamente la precipitazione del protossido; ma non lo da purissimo, perchè resta mescolato di zinco che non può essere separato coll' ammoniaca. Per averlo purissimo, si decompone il molibdato di potassa con un eccesso di acido idroclorico, si agita il liquore con una amalgama di potassio contenente poco di questo metallo, e quando ha preso una tinta nera intensa, vi si versa un eccesso d'ammoniaca che ne precipita il protossido idrato.

L'idrato di protossido così preparato è bruno carico; raccolto sopra un filtro puro nero. Riscaldato nel vuoto, perde al principio la sua acqua, indi diviene celeremente incandescente senza eangiare di natura; riscaldato in contatto dell'aria si abbruccia e si cangia in deutossido.

Gli acidi disciolgono facilmente l'idrato di protossido di molibdeno; ma l'ossido anidro è insolubile negli acidi; gli alcali caustici o carbonati non lo intaccano. L'idrato recente si discioglie pure nel carbonato di ammoniaca.

Deutossido di molibdeno.

1977. Lo zinco riconduce l'acido molibdico allo stato di protossido, ma il rame non lo trasforma che in deutossido. Si è su questa proprietà che è basata la preparazione del deutossido di molibdeno. Si mette in contatto dell'acido molibdico, dell'acido idroclorico e del rame. L'acido molibdico scompare ed il liquore acquista una tinta rossa carica. Contiene esso del bicloruro di rame e

del cloruro di molibdeno corrispondente al deutossido. Col mezzo di un eccesso di ammoniaca, si precipita il deutossido di molibdeno, mentre l'ossido di rame resta disciolto. Si lava il precipitato coll'acqua carica di ammoniaca.

Il deutossido di molibdeno idrato rassomiglia all'idrato di protossido di ferro. Acquista all'aria una tinta verde passando allo stato di acido molibdoso. È leggermente solubile nell'acqua che colorisce in giallo, ma non si discioglie nell'acqua carica di un sale. Arrossa il tornasole, ma ciò non ostante non si comporta come un acido. Non si discioglie negli alcali caustici. I carbonati alcalini e specialmente i bi-carbonati lo disciolgono benissimo.

Riscaldato nel vuoto, perde la sua acqua e perde la sua solubilità nell'acqua. Allora è bruno carico quasi nero. Per averlo in questo stato basta riscaldare un miscuglio di molibdato di soda e di sale ammoniacale sino a rosso. Si lava il residuo con dell'acqua alcalina, per separare l'acido molibdico non ridotto. Rimane del deutossido di color bruno porpora, in lamine cristalline. Contiene

1 at. molibdeno	596,8	75
2 at. ossigeno	200,0	25
	796,8	100

Acido molibdoso.

1978. È azzurro, solubile nell'acqua pura, ma insolubile in una soluzione di sale ammoniacale. Poco permanente, assorbe facilmente l'ossigeno dell'aria e si trasforma in acido molibdico. L'acido nitrico, il cloro, l'acqua regia lo cangiano istantaneamente in acido molibdico. L'acido molibdoso è un molibdato di molibdeno.

Si prepara l'acido molibdoso. 1.° Riducendo col carbone l'acido molibdico ad una bassa temperatura o meglio ancora, adoperando delle quantità determinate di carbone. 2.° Triturando per molto tempo nell'acqua un miscuglio di quattro parti d'acido molibdico e di tre parti di deutossido di molibdeno. 3.° Facendo passare una corrente d'idrogeno sopra l'acido molibdico a rosso. Così ottenuto è di un bel colore azzurro.

L'acido molibdico passa facilmente allo stato d'acido molibdoso e reciprocamente. Tutta le volte che si versa in un molibdato un corpo acido d'ossigeno si produce un colore azzurro e l'acido molibdico si cangia in acido molib-

doso. Vi si giunge facilmente col mettere un molibdato in contatto col proto-cloruro di stagno, od anche con una lastra di stagno e l'acido idroclorico.

Il precipitato ottenuto è probabilmente un molibdato di deutossido di stagno misto col molibdato di molibdeno.

Acido molibdico.

1979. Preparato in via umida, è bianco e diviene giallo col calore. Per via secca, si ottiene in iscaglie giallastre; è fusibile, e solidificandosi, si rappiglia in lamine cristalline. In vasi chiusi, si evapORIZZA appena, ma in vasi aperti, si sublima facilmente ed i vapori si condensano in iscaglie giallastre. La sua densità è di 3,5. Una soluzione acquosa di questo acido conservato per lungo tempo, si converte qualche volta in acido molibdoso. Si combina benissimo cogli alcali anche per via umida. A freddo, richiede cinquecento settanta parti di acqua per disciogliersi. Se ne richiede assai meno d'acqua bollente. La sua soluzione arrossa i colori azzurri vegetali, ma men bene dell'acido molibdoso.

I metalli ed i corpi composti che assorbono facilmente l'ossigeno, il ferro, lo stagno, e lo zinco lo rendono azzurro trasformandolo in acido molibdoso sotto l'influenza degli acidi. Lo stesso accade col protozolfato di ferro e col proto-cloruro di stagno. Gli acidi zolforico, idroclorico, concentrati lo rendono azzurro col sussidio del calore. Lo stesso deve dirsi dell'idrogeno. L'idrogeno zolfurato lo fa da prima inclinare all'azzurro si forma in seguito un deposito di zolfuro di molibdeno e di zolfo. Contiene

1 at. molibdeno	596,8	66,6
3 at. ossigeno	300,0	33,4
	896,8	100,0

1980. L'acido molibdico si prepara col mezzo dello zolfuro di molibdeno naturale. Si riduce in polvere e si arrostitisce a rosso nascente sino a che non si sviluppi più acido zolforoso a questa temperatura, e sino a che il colore sia cangiato dal nero al bianco giallastro. Per abbreviare l'arrostitura, si può verso la fine gettare di tempo in tempo nel crociuolo del perossido di mercurio. Si riscalda in seguito sino a rosso cerassa per decomporre l'acido zolforico che ha potuto formarsi. Non bisogna prolungare di troppo questa azione, essendo l'acido molibdico volatile. Per fa-

cilitare la separazione dell'acido zolforico, giova di ag-
giungere nel crociuolo un poco di carbonato di ammoniaca.
Se l'acido conservasse una tinta azzurra, verrebbe riscal-
dato di nuovo con un poco di ossido di mercurio che la
farebbe passare al bianco perfetto. Se lo zolfo è puro,
si ottiene in tal modo l'acido puro; ma d'ordinario trovasi
misto colla matrice. In questo caso si tratta il residuo
coll'acqua e l'ammoniaca che toglie l'acido. Si decompone
in seguito col contatto dell'aria, il molibdato di ammo-
niaca formato.

Si può operare anche nel modo seguente. Si tratta lo
zolfuro arrostito coll'acido nitrico bollente. Sino a che la
sostanza divenga bianca. Si hanno allora in soluzione de-
gli acidi nitrico, zolforico e molibdico. Il residuo, quasi
per intero formato di acido molibdico, vien lavato con
una piccola dose di acqua che si riunisce alla dissoluzione;
si separa l'acido molibdico, dalla matrice col processo già
indicato; il liquore acido evaporato fornisce ancora una
piccola quantità d'acido molibdico.

Cloruri di molibdeno.

1981. Vi sono tre cloruri corrispondenti ai tre gradi di
ossidazione. Il cloruro è azzurro carico, assai solubile; si
ottiene coll'acido idroclorico e coll'idrato di protossido.

Si ottiene il bicloruro anidro col far passare del cloro
secco sul molibdeno metallico riscaldato. Al principio vi è
infiammazione: indi si producono dei vapori di color rosso
assai carico, che si condensano in cristalli di color nero
metallico affatto simile allo jodo. Questo cloruro è fusi-
bilissimo e volatilissimo. Quando si espone all'aria, cade
in deliquescenza, e diviene successivamente azzurro, verde,
rosso ed in fine giallo. Si discioglie nell'acqua senza su-
bire decomposizione, e si può rigenerarlo coll'evaporare
il liquore a secco.

Quando viene tenuto in un vaso pieno d'aria, assorbe
dell'ossigeno e si copre di una sostanza bianca che è del
tricloruro di molibdeno, poichè sciogliendola nell'acqua si
trasforma in acido molibdico ed idroclorico.

Il bicloruro di molibdeno si combina coll'idroclorato
d'ammoniaca; ma non già coi cloruri di potassio e di sodio.

Quando si fa digerire dell'idrato di deutoossido di molib-
deno in eccesso con una soluzione di bicloruro, si forma
un ossicloruro assai solubile e non cristallizzabile.

Bi-joduro molibdeno.

1982. È solubile; coll'evaporazione dà dei cristalli di color rosso bruno, decomponibili col calore, in ossido di molibdeno ed in acido idrojodico, l'arrostitura li decompone egualmente.

Bi-fluoruro di molibdeno.

1983. Questo fluoruro si ottiene col disciogliere il deuto-ossido nell'acido idrofluorico. Da dei cristalli neri, solubili che coloriscono l'acqua in rosso. Sono decomponibili dal calore in ossido di molibdeno ed in acido idrofluorico.

I fluoruri di potassio, di sodio e l'idrofluato di ammoniaca formano, col fluoruro di molibdeno, dei composti doppi, color di ruggine pochissimo solubili, specialmente il primo.

Il fluoruro di molibdeno forma, col fluoruro di silicio; delle combinazioni solubili, colla evaporazione a secco, lasciano un residuo nero azzurrognolo. Lavando il residuo con un poco di acqua, rimane una combinazione neutra di color nero, che una grande quantità di acqua può decomporre in sale acido solubile, ed in sale con eccesso di base insolubile.

Trifluoruro di molibdeno.

1984. Questo è il prodotto della reazione dell'acido idrofluorico sull'acido molibdico, che esso discioglie in grande quantità. Il liquore possiede un sapore acido e metallico disgustoso. Fornisce colla evaporazione una massa gialla e siruposa che non offre alcun indizio di cristallizzazione. Essiccato tende all'azzurro e non si discioglie più compiutamente nell'acqua. La parte insolubile è un ossifluoruro.

Questo fluoruro forma coi fluoruri di potassio un composto cristallizzabile in isoglie. Si ottiene un prodotto affatto simile al fluoruro di tungsteno e di potassio.

Zolfuro di molibdeno.

1985. Questo zolfuro è di color grigio di piombo, quasi sempre amorfo, lamelloso, analogo alla piombaggine. Da col cannello un odore di acido zolfooso, e lascia sul carbone un deposito bianco che consta di acido molibdico. Colla soda si ottiene un bottone rosso di zolfuro doppio.

L'acido nitrico lo converte in acido zolfurico ed in cloruro di molibdeno. È formato di :

1 at. molibdeno	569,8	60
2 at. zolfato	402,2	40
	972,0	100

Questo zolfuro incontrasi nella natura. La sua densità è eguale a 4,6 o 4,7. Scheele è giunto a riprodurlo al riscaldare un miscuglio di acido molibdico e di zolfo. Si è col trattarlo convenientemente che si fabbricano sempre i diversi composti di molibdeno.

Trizolfuro di molibdeno.

1986. Corrisponde all'acido molibdico; contiene tre atomi di zolfo. Si discioglie nei monzolfuri alcalini. È bruno, nerastro, decomponibile dal calore in protozolfuro ed in zolfo.

Per ottenerlo si prende un molibdato alcalino e si sottopone all'azione di una corrente di idrogeno zolfurato continuata a lungo. Si forma uno zolfuro doppio di molibdeno e di potassio, nel quale si versa un acido che ne precipita il trizolfuro di molibdeno; si lascia in digestione per qualche tempo con un eccesso di acido. Quindi si raccoglie sopra un filtro e si lava.

Si combina facilmente coi mono-zolfuri alcalini e forma con essi dei composti solubili, cristallizzabili, di un bel color rosso.

Il signor Berzélius ammette l'esistenza di un quadrizolfuro di molibdeno che si ottiene qualche volta col far passare dell'idrogeno zolfurato nel molibdato acido di potassa.

Sali di molibdeno.

1987. *Sali di protossido.* I sali di protossido di molibdeno sono neri o porpora, ad un di presso come i sali di perossido di manganese; il loro sapore è astringente, non metallico. Si alterano meno facilmente dei sali di deossido.

La potassa e la soda od i loro carbonati ne precipitano il protossido idrato. Un eccesso di questi corpi non ridisciolgono il deposito. Il carbonato di ammoniaca al contrario lo ridiscoglie.

Lo zolfato di protossido di molibdeno è nerissimo, non cristallizzabile.

Il nitrato è nero porpora e si trasforma facilmente in acido molibdico.

Il borato, l'acetato, il succinato, l'ossalato ed il tartrato sono insolubili.

L'ossalato doppio di potassa e di protossido di molibdeno è solubile.

Il cloruro di potassio e di ferro precipita i sali di protossido di molibdeno; ma il precipitato è solubile nell'ammoniaca od in un eccesso di cianuro.

1988. *Sali di deutossido.* Il deutossido di molibdeno forma cogli acidi dei veri sali. Questi composti sono rossi, quando contengono dell'acqua di cristallizzazione, e quasi neri, quando ne sono privati. L'infusione di noce di galla vi comunica un colore giallo bruno; il cianuro di potassio e di ferro si precipita in bruno carico; una lamina di zinco li annerisce e vi forma dei precipitati neri di protossido misto collo zinco. Quelli che sono insolubili nell'acqua si disciolgono prontamente negli alcali, perchè allora si trasformano in molibdati. I sali di molibdeno hanno una grande tendenza a divenire azzurri, quando si evaporano ad un calore troppo elevato.

Lo zolfato è rosso allo stato liquido, nero quando è stato essiccato.

Il nitrato si decompone colla evaporazione a siccità, trasformandosi l'ossido in acido molibdico.

Il borato è color di ruggine, insolubile nell'acqua solubile nell'acido borico.

Il fosfato è fioccoso, di color rosso chiaro, un poco solubile nell'acqua, solubile in un eccesso d'acido.

L'arseniato è un poco solubile nell'acqua, solubile in un eccesso d'acido arsenico. La soluzione ha una grande tendenza a divenire azzurra coll'evaporazione. Questo sale dà nell'ammoniaca una soluzione permanente di color rosso.

Il cromato neutro ed il cromato acido sono gialli e solubili. L'ammoniaca precipita dalle loro soluzioni un sotto cromato fioccoso giallo grigiastro.

Il tungstato è solubile e comunica all'acqua un color porpora eccessivamente carico; può essere precipitato con una soluzione concentrata di sale ammoniaco. Si può lavarlo coll'alcool a 0,80 di densità che non lo discioglie. L'ammoniaca fa precipitare dopo qualche tempo dalla soluzione di questo tungstato, una polvere bianca che non è altro che un tungstato doppio d'ammoniaca e di molibdeno esposto all'aria si converte a poco a poco in acido tungstico ed in acido molibdico, scolorandosi del pari a poco a poco la soluzione.

L'ossalato ed il tartrato sono solubili; ma l'acetato ed il succinato non lo sono che in un eccesso del loro acido.

Molibdati.

1989. Nei molibdati neutri, l'acido contiene tre volte l'ossigeno della base. I molibdati acidi sono in generale dei bimolibdati.

L'idrogeno riduce senza dubbio tutti i molibdati delle quattro ultime sezioni. Non agisce sui molibdati neutri di potassa e di soda, ma riduce l'eccesso di acido dei bimolibdati. Il carbone si comporta nella stessa maniera.

Lo zolfo tende a decomporre l'acido e la base dei molibdati, per formare del gas zolfoso e due zolfuri che si combinano spesso.

L'idrogeno zolfurato produce lo stesso effetto nelle soluzioni dei molibdati alcalini; lo fa passare allo stato di zolfuro doppio di molibdeno e del metallo alcalino.

I molibdati alcalini sono scolorati, solubili nell'acqua; gli altri sono insolubili nell'acqua, ma si sciolgono facilmente negli acidi forti. L'acido idrozolfurico e gli idrozolfati non intorbidano queste soluzioni; ma aggiungendovi un acido si ha un precipitato bruno marrone. Nella stessa circostanza si ottiene un precipitato bruno rossastro col cianuro giallo di potassio e di ferro. I molibdati alcalini precipitano in bianco cogli acidi in generale. Il precipitato si discioglie in un eccesso di acido, eccettuato il caso in cui si è fatto uso di acido nitrico.

Quasi tutti i metalli della terza e della quarta, sezione possono sotto l'influenza degli acidi, convertire l'acido dei molibdati in acido molibdoso. Quelli che hanno una grande affinità per l'ossigeno lo riconducono anche allo stato di biossido; finalmente lo zinco, e senza dubbio tutti i metalli capaci di decomporre l'acqua sotto l'influenza degli acidi, lo convertono in protossido.

Questi sali sono stati poco studiati. Quelli che sono insolubili si formano colla doppia decomposizione. I molibdati alcalini si preparano direttamente.

1990. I molibdati di soda e di potassa sono più solubili nell'acqua calda che nell'acqua fredda. Cristallizzano facilmente. Quando si espongono all'azione del fuoco entrano in fusione, ma non si decompongono.

Il molibdato di ammoniaca è solubilissimo. Perde una parte della sua base colla evaporazione e si converte in bimolibdato che non si cristallizza; ma se dopo di avere evaporato, si aggiunge dell'ammoniaca, si formano tosto dei cristalli.

Questo sale decomposto dal calore solo si converte in ossido di molibdeno od in acido molibdoso; col contatto dell'aria, si trasforma in acido molibdico.

Il molibdato di barite si scioglie negli acidi forti. È neutro e contiene:

Barite	51,6
Acido molibdico	48,4
	100,0

È polveroso, bianco, quasi insolubile nell'acqua.

Il molibdato di piombo è giallo, insolubile nell'acqua. Viene decomposto dagli alcali caustici, e dagli acidi forti. La sua densità è eguale a 5,486. Si cristallizza in tavole ad otto lati. Trovasi in Sassonia, nella Carinzia, in Ungheria, ed al Messico. È raro. Contiene

Acido molibdico	39,2
Protossido di piombo	60,8
	100,0

Analisi delle sostanze molibdifere.

1991. Il molibdeno si dosa allo stato di acido molibdico, di molibdato di barite o di piombo e di zolfuro di molibdeno.

Quando si precipita il molibdato di barite, bisogna che il liquore sia un poco ammoniacale. Non si può dosarlo rigorosamente perchè il molibdato di barite e quello di piombo sono un poco solubili. Si può reodere il liquore acido e precipitare con un idro-zolfato.

Il molibdeno si ritrova in due minerali assai rari; lo zolfuro di molibdeno ed il molibdato di piombo, che incontransi nei terreni antichi in macchie disseminate.

Per l'analisi dello zolfuro di molibdeno si seguirà la traccia indicata da Bucholz; dopo di avere separato il ferro coll'acido idroclorico, si tratterà lo zolfuro coll'acido nitrico o coll'acqua regia, e si otterrà un miscuglio di acido zolfurico e molibdico. Nella soluzione acidissima, si verserà del cloruro di bario. Il precipitato essiccato farà conoscere l'acido zolfurico. L'eccesso di barite verrà in seguito precipitato coll'acido zolfurico. Si farà evaporare il liquore, e riscaldando il residuo a rosso in un crociuolo chiuso, si otterrà l'acido molibdico puro.

Per analizzare il molibdato di piombo, si tratta da prima coll'acido nitrico debole che discioglie il ferro ed il carbonato di calce di cui è accompagnato. Si polverizza il molibdato depurato e si fa bollire coll'acido idroclorico che discioglie il piombo e l'acido molibdico, e che lascia indietro un residuo selcioso nella maggior parte dei casi.

Nel liquore filtrato ed allungato con acqua, si versa un eccesso di idrozolfato di ammoniaca. Lo zolfuro di piombo si depone; lo zolfuro di molibdeno rimane disciolto. Si filtra e si fa bollire il nuovo liquore con un eccesso di acido nitrico; si evapora a secco e si riscalda a rosso. Rimane dell'acido molibdico.

Si potrebbe intaccare il molibdato di piombo riscaldandolo a rosso con un alcali. La massa trattata coll'acqua lascerebbe indietro dell'ossido di piombo. Il liquore conterrebbe della silice, dell'ossido di piombo e dell'acido molibdico. Bisognerebbe soprassaturare d'acido idroclorico, evaporare a secco e lavare a più riprese il residuo con acido idroclorico bollente per disciogliere il cloruro di piombo. Isolata la silice si tratterebbe il liquore contenente del piombo e dell'acido molibdico coll'idrozolfato d'ammoniaca in eccesso, come sopra.

CAPITOLO XI.

TANTALO O COLUMBIO. COMPOSTI BINARI E SALINI DI QUESTO METALLO.

1792. **Q**UESTO metallo venne scoperto nel 1801 da Hatchett, in un minerale d'America. Quasi nello stesso tempo venne scoperto da Ekeberg in un minerale di Svezia. Si ottiene in masse spongose di poco splendore, suscettivo di ricevere collo strofinamento uno splendor vivo alquanto simile a quelle del ferro. Venne chiamato Columbio da Hatchett, perchè il minerale che lo contiene veniva dall'America. Ma il nome di tantalò che vi fu dato da Ekeberg ha prevalso. Questo metallo, rarissimo e poco noto, si assomiglia molto allo stagno ed al titanio. Possiede al par di essi la proprietà di dare origine ad un acido debole.

Diverse combinazioni naturali contengono il tantalò; ma esse sono rare, e da quanto pare si trovano tutte nei luoghi dove se ne rinviene qualch'una. In Finlandia, in Boemia, negli Stati Uniti, si ritrova l'*Ituro-tantalite* che è un tantalato di ferro, di calce e d'ittria, misto

qualche volta con ossidi di stagno e d'uranio. Contiene qualche volta anche del tungstato di ferro, ma non è il tungstato doppio che costituisce il wolfram. Le stesse località forniscono le *tantaliti*, che d'ordinario sono formate di un tantalato di ferro e di manganese analogo al wolfram. Qualche volta il tantalato vi è allo stato di ossido e non d'acido; di modo che questa classe contiene almeno due specie che contengono del wolfram ed anche dell'ossido di stagno.

1993. Non si può ottenere il tantalato col mezzo del carbone. L'acido tantalico viene ricondotto solo allo stato di ossido, secondo le ultime ricerche del signor Berzelius.

Il signor Berzelius li ha ottenuti allo stato metallico col decomporre il fluoruro di tantalato e di potassa col potassio. Si prepara il fluoruro doppio col disciogliere da prima l'acido tantalico nell'acido idrofluorico. Si satura a caldo questa combinazione col mezzo della potassa; col raffreddamento, lascia deporre dei cristalli di fluoruro doppio in scaglie. Si fanno essiccare questi cristalli e si riscaldano a rosso sino alla fusione.

La massa fusa, trattata col potassio, si decompone con ignizione, fornisce del fluoruro di potassio e di tantalato. Il residuo trattato coll'acqua dà un poco di gas idrogeno e lascia deporre una polvere non pesante che è il tantalato in polvere perfettamente nera. Quando è secco, acquista dello splendore sotto il brunitojo, ed ha allora il color grigio di ferro. Conduce malissimo l'elettricità.

È inalterabile all'aria, alla temperatura ordinaria; a rosso, abbrucia con fiamma come il carbone, e produce dell'acido tantalico puro. Gli acidi zolfurico, nitrico ed idroclorico non lo intaccano, l'acqua regia reagisce difficilmente su di esso. È solubile nell'acido idrofluorico con sviluppo d'idrogeno. Viene intaccato dal cloro e dallo zolfo. Gli alcali ed il nitro specialmente hanno un'azione vivissima su di lui in via secca; con quest'ultimo evvi detonazione.

1994. Il tantalato entra in lega col ferro e col tungstato; dà col primo una lega analoga alla ghisa; le proprietà del secondo sembrano poco alterate.

Riscaldando il minerale di tantalato col ferro o col manganese in un crociuolo brascato, si formano delle leghe che, venendo trattate cogli acidi, danno dei sali di manganese o di ferro, del gas idrogeno ed una polvere nera che non è che un miscuglio di tantalato o di carbone.

Cloruro di tantalio.

1995. Col riscaldare il tantalio nel cloro, questo metallo abbrucia con vivacità e si forma un cloruro volatile che si depona in polvere di color bianco giallo. I suoi vapori sono gialli. Viene decomposto dall'acqua in acido tantalico che si precipita ed in acido idroclorico che rimane disciolto. L'azione ha luogo con calore.

Si ottiene un cloruro doppio di tantalio e di ferro, coll'azione del cloruro giallo di potassio e di ferro sul cloruro di tantalio secco. Questo cloruro doppio al principio è color ranciato carico, ma l'essiccamento lo fa passare al bruno carico.

Zolfuro di tantalio.

1996. Corrisponde all'acido tantalico. Si ottiene coll'azione dello zolfuro di carbonio sull'acido tantalico. È grigio laetelloso e splendente come la grafita od il talco; diviene più splendente collo strofinamento. L'acido nitrico e l'acido idroclorico non hanno azione su questo zolfuro, ma l'acqua regia lo intacca benissimo. L'acido idrofluorico non ha azione su di lui, ma un'aggiunta di acido nitrico vi dà la proprietà di intaccarlo. Si arrostitisce facilmente a calor rosso. Si forma da prima dell'acido zolfoso, indi dell'acido tantalico e nello stesso tempo dell'acido zolfurico. Bisogna riscaldare fortemente per espellere tutto l'acido zolfurico; si fa passare una corrente d'ammoniaca, quando si vuole sbarazzarsene completamente.

L'azione della potassa sopra lo zolfuro di tantalio ha offerto al signor Berzelius un singolare fenomeno. Fondendo il miscuglio in vaso chiuso, lo zolfuro si discioglie e si ottiene una massa di color ranciato. Coll'aggiunta dell'acqua, il colore passa al nero e l'acqua contiene della potassa pura. Erasi prodotto del tantalato di potassa e dello zolfuro di tantalio e di potassio che, reagendo l'uno sull'altro sotto l'influenza dell'acqua, riproducono lo zolfuro di tantalio e la potassa.

Acido tantalico.

1997. Il perossido di tantalio che fa funzione di acido, non ha colore, è insipido, insolubile in tutti gli acidi, eccetto che nell'acido idrofluorico. Non reagisce sui colori azzurri vegetali. Si combina cogli alcali, e colle terre al-

caline. Per via secca, il carbone lo riduce; anche colla cementazione ad una temperatura bianca; ma lo riconduce solo allo stato di protossido. Lo zolfo non lo riduce; il ferro gli toglie il suo ossigeno, e forma una lega di tantalato e di ferro.

L'idrato di tantalato è bianco di neve, voluminoso, leggero. Arrossa i colori azzurri e si discioglie in piccole quantità nell'acido idroclorico, il suo migliore solvente. Per via umida, si unisce cogli alcali e coll'ammoniacca. I composti prodotti colla potassa e colla soda sono i soli solubili. Si discioglie nei sali di acetosa bollente. Questo idrato contiene 10 per 100 di acqua che perde col calore.

Al pari della silice non dà alcun colore coi flussi. Si distinguono queste due sostanze col mezzo del carbonato di soda. La silice vi si discioglie benissimo, mentre l'acido tantalico si combina senza disciogliersi. Col borace, forma un vetro scolorato e trasparente, che diviene opaco alla fiamma. Col fosfato di soda ammoniacale, dà un vetro scolorato che non perde la sua trasparenza col raffreddamento.

L'acido tantalico è formato di

2 at. tantalato	2305,75	88,49
3 at. ossigeno	300,00	11,51
	2605,75	100,00

1998. I minerali di tantalato sono rarissimi; il più comune è il tantalato di ferro e di manganese. Per estrarne l'acido tantalico, si polverizza e si fonde con 5 o 6 volte il suo peso di carbonato di soda. Si tratta la massa coll'acqua bollente che discioglie il tantalato di soda ed una gran parte del manganese allo stato di manganesato. Questo metallo si precipita coll'esposizione all'aria. Quando la decolorazione è completa, si versa nel liquore un acido che fa precipitare l'acido tantalico. Si trascura la piccola quantità che rimane nell'eccesso di acido adoperato.

L'acido tantalico così preparato potrebbe contenere dell'acido stannico e tungstico. Il signor Berzélius lo ha sbarazzato mettendolo in digestione coll'idrozolfato di ammoniacca. I tre acidi vengono trasformati in zolfuri, ma quelli di stagno e di tungsteno si disciolgono soli. Lo zolfuro di tantalato, essendo ben lavato, si converte in acido colla arrostitura e colla ebollizione coll'acido idroclorico.

Ossido di tantalio.

1999. Si ottiene col riscaldare in un crociuolo brascato l'acido tantallico ad un buon calor bianco. La massa si agglutina, si fonde e si converte in protossido. Il protossido è grigio nero. Il suo colore è ad un di presso quello del ferro. Il bottone ha qualche volta lo splendor metallico; è durissimo, quasi infusibile; macinato dà una polvere brunastra.

L'ossido di tantalio contiene

1 at. tantalio	1153,87	92,02
2 at. ossigeno	100,00	7,98
	1253,87	100,00

Il protossido di tantalio trovasi in natura, in combinazione cogli ossidi di ferro e di manganese. Il composto rassomiglia ai tantali ordinarii, ma la sua polvere è di color cannella. La sua densità è maggiore e varia da 7,95 a 7,96. Questo minerale che incontrasi a Kimito al tantallite ordinario contiene secondo Berzelius:

Ossido di tantalio . . .	83,33
Protossido di ferro . . .	13,10
Id. di manganese . . .	1,49
Acido stannico	0,80
Calce	0,56
Silice	0,72
	100,00

Tantaliti.

2000. I tantalati di potassa e di soda sono i soli solubili, e richiedesi anche che abbiano un eccesso grandissimo di base. Le loro soluzioni sono scolorate e producono delle reazioni alcaline; gli acidi forti ne separano l'acido tantallico senza combinarsi con lui. La maggior parte de' reattivi adoperati soli non intorbidano le loro soluzioni; ma se si aggiunge un acido, si ottiene un precipitato verde col cianuro giallo di potassio e di ferro e giallo sporco colla tintura di noci di galla.

I tantalati alcalini si ottengono per via secca; gli altri per doppia decomposizione. I tantalati insolubili vengono pure decomposti dagli acidi. Rimane dell'acido tantallico.

Il tantalato di potassa si cristallizza coll' evaporazione in pagliette perlacee simile a quelle dell' acido borico. La sua soluzione nell' acqua bollente deve essere ben concentrata perchè possa cristallizzarsi col raffreddamento. Abbandonandola semplicemente a sè stessa, non vi si formano cristalli.

Il tantalato di ammoniaca è insolubile, bianco, polveroso. Decompone i sali terrosi e quelli delle quattro ultime sezioni colle quali venga fatto digerire. Si ottiene col versare l' alcali sull' acido tantalico idrato.

Ittro-tantalo.

2001. Questo minerale contiene diversi tantalati misti combinati. Trovasi nella cava di Ytterby colla gadolinite. L' ittro-tantalo è opaco, segna il vetro, possiede una densità di 5,4 a 5,8, e si fonde al cannello. Se ne distinguono tre specie ben diverse. 1.° Un tantalato di calce e d' ittria misto col wolfram. Questa specie è nera. 2.° Un tantalato di calce e d' ittria, che è bruno. 3.° Un tantalato di uranio e d' ittria, che è giallo.

Ecco la loro analisi fatta da Berzelius :

	Nero.	Bruno.	Giallo.
Acido tantalico . .	57,00	51,82	60,12
— tungstico . .	8,25	2,60	1,04
Ittria	20,25	38,50	29,78
Calce	6,25	3,26	0,50
Ossido di ferro . .	3,50	0,55	1,15
Ossido d' uranio . .	0,50	1,12	6,62
Perdita	4,25	2,15	0,79
	100,00	100,00	100,00

Tantalite.

2002. Questo è un minerale in cristalli irregolari, di color grigio azzurrognolo o nero. La sua superficie è splendente, la sua frattura è viva, metallica. È durissimo, non magnetico. La sua densità è di 7,93. Contiene :

	di Baviera (1)	di Kimito (2)
Acido tantalico . .	75,00	83,2
Ossido di ferro . .	20,00	7,2
Id. di manganese . .	4,00	7,4
Id. di stagno . .	0,50	0,6
	99,50	98,4

(1) Brokowsky. — (2) Berzélius.

Questo minerale è d'ordinario quello da cui si ricava il tantalio.

Analisi delle sostanze tantalifere.

2003. Si dosa il tantalio allo stato di acido: partendo dalla sua insolubilità negli acidi, e dalla sua solubilità negli alcali, che forniscono delle soluzioni decomponibili dagli acidi.

L'analisi dei minerali di tantalio non è difficile, quando non contengono che del ferro, dell'ittra e della calce; la presenza dell'uranio, del tungsteno e dello stagno la rende complicata. Si tratta la sostanza con un alcali fisso a calor rosso. Si può fare questo trattamento coi carbonati in un crociuolo di platino o cogli idrati in un crociuolo d'argento. Si intacca difficilmente, e richiedesi molto tempo. Si discioglie il residuo nell'acqua; i metalli acidificabili passano nella soluzione; i metalli semplicemente ossidabili rimangono sul filtro. Si decompone la soluzione con un acido e si ottiene la maggior parte dell'acido tantalico. Si ritrova, come la silice, in tutti gli altri prodotti; per cui bisogna aver cura, dopo di averli calcinati, di ridiscioglierli con un acido.

Lo stagno ed il tantalio si separano colla digestione nell'idrozolfato di ammoniaca per più giorni. Lo stagno si zolfura e si discioglie. Accade lo stesso col tungsteno. Si riconosce col cannello se vi è dello stagno o del tungsteno nel residuo; poichè nel primo caso il metallo è ridotto, nel secondo si forma un colore azzurro.

Il signor Berzelius, per analizzare o per trattare le tantaliti, preferisce il bizolfato di potassa. Si mescola la materia ridotta in polvere finissima con tre o quattro volte il suo peso di bizolfato, e si riscalda a rosso moderato per molto tempo. Tutti gli ossidi si uniscono all'eccesso d'acido del bizolfato, gli acidi divengono liberi. Trattando coll'acqua, gli zolfati si disciolgono. Gli acidi tantalico, stannico e tungstico rimangono e si separano col mezzo dell'idrozolfato di ammoniaca.

CAPITOLO XII.

TITANIO. COMPOSTI BINARI E SALINI DI QUESTO METALLO.

2004. **L'**ACIDO titanico venne scoperto nel 1795 da Klaproth. Si aveva però di già qualche nozione sulla sua esistenza, poichè Grégor lo aveva riconosciuto e descritto nel 1791.

Sotto il nome di *ménachine*. Si ebbero per molto tempo dei dubbii sulla riduzione dell'acido titanico e si conosceva appena il titanio, quando questo metallo venne ritrovato affatto puro in una maniera inaspettata. Wollaston ha ritrovato il titanio allo stato metallico in Inghilterra negli alti forni alimentati col carbon fossile e col carbonato di ferro. Si presenta disseminato nelle scorie di ferro, sotto forma di piccoli cubi. Questi cristalli sono splendentissimi, ed il loro colore è intermediario tra quello del rame rosso e dell'ottone. Erano stati confusi collo zolfuro di ferro.

Questi cristalli di titanio segnano il quarzo e conducono l'elettricità. La loro formazione è curiosa, poichè il metallo è fisso ed infusibile. La loro densità è di 5,3

Coll'arrostitura si intacca difficilmente il titanio; bisogna riscaldarlo col dardo esterno del cannello per convertirlo in acido titanico. L'acqua regia non lo intacca che con difficoltà. L'acido nitrico, l'acido idroclorico e l'acido zolfurico non hanno azione su di lui.

Il borace, il carbonato di soda non lo ossidano che difficilmente per via secca. Il nitro produce pure qualche effetto, ma si riesce meglio con un miscuglio di queste tre sostanze. Si ottengono dei titanati alcalini.

Il titanio metallico si prepara con facilità col decomporre il fluoruro di titanio e di potassio col potassio. Il signor Enrico Rose lo ha ottenuto recentemente decomponendo col fuoco un composto di cloruro di titanio e di ammoniaca che si forma quando si mette questo cloruro in contatto col gas ammoniacale. Si produce dell'azoto, dell'idroclorato di ammoniaca e del titanio che si deprime in istrati cuprei. Già da lungo tempo il signor Langier aveva ottenuto il titanio metallico col suo colore rosso di rame, decomponendo l'acido titanico col carbone nel cruciolo brascato, al calore di un buon mantice.

Il titanio metallico si ottiene difficilmente puro col mezzo del carbone; rimane sempre misto di carbone, di protossido di titanio e senza dubbio di carburo di titanio. Si è la formazione di questi diversi capi che ha per così lungo tempo gettato dei dubbii sui risultamenti di questo genere di esperienze. Il signor Langier solo aveva realmente ottenute il titanio metallico.

Protossido di titanio.

2005. L'esistenza di un protossido di titanio non può essere posta in dubbio. Il colore azzurro che acquistano i flussi carichi di titanio nel fuoco di riduzione al cannello,

e le proprietà della massa che si ottiene col decomporre l'acido titanico col carbone, non lasciano incertezza a questo riguardo.

Il protossido è di color nero lucente; la sua polvere è nera, che tende all'azzurro. Sembra che il suo vero colore sia l'azzurro assai carico. È infusibile, inalterabile al calore. Coll'arrostitura, passa allo stato di acido titanico.

L'acido idroclorico ne discioglie un poco. Il liquore è azzurro. L'acido zolforico concentrato, bollente, ne discioglie molto. La soluzione acida è colore di vino; diviene di un azzurro intenso quando è saturato di ossido. Il solo mezzo di neutralizzare la soluzione acida, consiste nel versarvi a poco a poco dell'ammoniaca sino a saturazione. Si forma senza dubbio un sale doppio. Trattato coll'acido nitrico e coll'acqua regia, il protossido si cangia in acido titanico. L'acido zolforico bollente lo trasforma pure in gran parte in acido titanico. Gli alcali lo fanno passare allo stato di titanato.

L'idrato di questo protossido è di un bell'azzurro. Non si può nè raccoglierlo, nè dosarlo; oppure precipitato dagli alcali, diviene bianco assorbendo l'ossigeno dell'aria.

Si ottiene facilmente il protossido di titanio col mezzo del potassio. Si mette un pezzo di potassio al fondo di un tubo ed al disopra dell'acido titanico. Si riscalda al principio quest'ultimo, e si mette in seguito il potassio in vapori. L'azione è viva. Il potassio scompare, e rimane una massa nera che, digerita coll'acido acetico debole, dà il protossido puro. Bisogna lavarlo per decantazione coll'acqua bollita.

Il protossido così preparato si analizzerebbe facilmente col convertirlo in acido titanico.

Il signor Enrico Rose admette che il protossido di titanio idrato può decomporre l'acqua anche a freddo; ciò che sarebbe assai notevole. Lo ha ottenuto col disciogliere del titanato di potassa nell'acido idroclorico e col decomporlo collo zinco. Il liquore diviene azzurro e finisce coll'intorbidarsi. Vi si forma un deposito azzurro che non ha luogo che alla lunga; ma che può venire accelerato coll'aggiungere della potassa o dell'ammoniaca al liquore. Questo precipitato passa al bianco sviluppando dell'idrogeno che non può procedere che dalla decomposizione dell'acqua.

2066. *Anatasio*. Questo è un minerale bruno, giallo di miele, qualche volta azzurro. Si cristallizza in ottaedri a base quadrata. Il suo peso specifico è eguale a 3,85. Sem-

bra che sia del protossido puro di titanio. Incontrasi nella valle d' Oysans in cristalli ottaedri sparsi nel granito.

L' anatasio è infusibile al cannello senza aggiunta, ma si fonde col borace ed offre tutte le reazioni del titanio.

Acido titanico.

2007. Il protossido di titanio fa le funzioni di acido. Alla temperatura ordinaria, quando è puro, è bianco; ma riscaldato diviene giallo di cedro, e col raffreddarsi ridiviene bianco. È infusibile. La più piccola quantità di ferro altera il suo colore e lo rende bianco-sporco. La sua densità è di 4,2. È insipido, insolubile; non arrossa la carta azzurra inumidita, ma allo stato d'idrato, colorisce in rosso la tintura di tornasole, colla quale venga inumidito.

Riscaldato in un tubo di vetro col potassio, si converte in protossido. La cementazione lo riconduce del pari allo stato di protossido. Misto col carbone e riscaldato alla fucina, si riduce in parte. L'idrogeno, l'idrogeno zolfurato, lo zinco non lo alterano. Lo zolfuro di carbonio che si fa passare sull' acido titanico riscaldato a rosso lo converte in zolfuro.

Allo stato di idrato ed in sospensione nell' acqua, attraversa i filtri. Questo effetto è tanto più osservabile quanto più pura è l' acqua. Si ovvia in parte a questo inconveniente coll' aggiungere all' acqua del sale ammoniaco. L' acido idroclorico lo discioglie, ma non bisogna adoperarlo bollente; poichè allora la combinazione si distrugge e l' acido titanico si precipita. Si discioglie nell' acido zolforico concentrato e bollente; ma l' acido titanico calcinato non vi è solubile. Anche quando è stato solamente essiccato, l' acido titanico richiede per disciogliersi, grande quantità di acido. L' acido titanico dà per via secca dei composti a proporzioni definite colle basi; si combina più difficilmente con esse per via umida. L'idrato si combina meglio cogli alcali.

Si ottiene questo idrato col decomporre un titanato con un acido forte. È bianco, gelatinoso come l'allumina. Essiccandosi la sostanza si restringe senza fendersi. La sua frattura è vitrea, translucida e rassomiglia a quella della gomma arabica. Calcinato, dà una polvere bianca.

Evvi la più grande analogia tra l' acido titanico naturale e l' ossido di stagno. Entrambi cristallizzano nella stessa maniera, si uniscono male cogli acidi e bene cogli alcali. È difficile di avere dell' acido titanico privo di ferro. Si può ottenerlo col far uso dei metodi esposti in seguito. L' acido titanico contiene, secondo il signor E. Rose:

Titanio	61
Ossigeno	39
	100

2008. *Rutilo*. Questo è uno dei minerali di titanio ad un tempo il più ricco ed il più comune. Trovasi nei terreni antichi in lunghi prismi nel quarzo e nel granito. Incontrasi pure nei terreni di alluvione in cristalli scanalati corti e rotolati. Si cristallizza in prismi a base quadrata. Il suo colore in massa è bruno rosso; in polvere è color caffè e latte; ben pulito, è giallo di miele. Ha lo splendor metallico. Il rutilo di Limoges analizzato da Enrico Rose, contiene:

Acido titanico	98,47
Perossido di ferro	1,53
	100,00

L'analisi del rutilo non può eseguirsi che dopo di averlo intaccato nel crocinolo cogli alcali. L'acido idroclorico non ha azione su di lui. È probabile che il rutilo contenga delle quantità variabili di ferro, almeno mi sembra che nella preparazione del cloruro di titanio, la quantità di cloruro di ferro prodotta è spesso maggiore di quella che dovrebbe formarsi dietro l'analisi sopra indicata.

Il rutilo di Limoges contiene qualche volta del manganese. È evidente del resto, che si è dell'acido titanico quasi puro. L'acido titanico si estrae sempre da questo minerale. Il metodo seguente, uno di quelli fatti conoscere dal signor E. Rose, mi sembra il più sicuro. In seguito ne indicheremo altri che sono utili come mezzi analitici.

2009. Si fa fondere il rutilo ridotto in polvere in un crociuolo metallico con tre volte il suo peso di carbonato di potassa. Si pila la massa e si lava nell'acqua bollente resa alquanto acida coll'acido idroclorico per separare l'eccesso del carbonato di potassa. Rimane un residuo bianco che è del titanato acido di potassa.

Si fa digerire questo residuo coll'idrozolfato d'ammoniaca in eccesso. Il perossido di ferro si trasforma in proto-zolfuro, l'acido titanico non soffre alcuna alterazione. Se la sostanza contiene dello stagno, questo si trasforma in zolfuro che si discioglie. Si lava di nuovo la sostanza e rimane un miscuglio di titanato acido di potassa e di

zolfuro di ferro. Si mette in digestione con acido idroclorico debole che discioglie benissimo lo zolfuro di ferro. Per verità si discioglie un poco di acido titanico. Si trascura la parte disciolta e si mette il titanato di potassa in digestione coll' acido idroclorico concentrato e tiepido. Il tutto finisce col disciogliersi. Si fa passare una corrente d' idrogeno zolfurato nel liquore per ricondurre allo stato di protossido le tracce di ferro che contiene ancora. Si espelle l' eccesso di questo gas coll' ebollizione, e si aggiunge dell' ammoniaca a poco a poco. L' acido titanico si depone pel primo. Si rigettano le ultime porzioni del precipitato. Del resto i mezzi con cui si ottiene l' acido titanico puro sono tutti così lunghi, così dispendiosi e così penosi, che si troverebbe sempre più opportuno di ricorrere alla decomposizione del cloruro di titanio coll' acqua, se questo cloruro non si trovasse spesso mescolato di cloruro di silicio, di modo che dà un acido misto esso stesso di silice.

Cloruro di titanio.

2010. Si ottiene questo cloruro col far passare del cloro secco in un tubo di porcellana riscaldato a rosso e contenente del rutilo in polvere fina misto col suo peso di carbone calcinato. Si adatta al tubo un' allunga ed un recipiente che si circonda di ghiaccio. Si forma del percloruro di ferro che si solidifica nell' allunga. Il cloruro di titanio passa nel recipiente dove si condensa; si sviluppa molto ossido di carbonio.

Il cloruro di titanio così preparato contiene un eccesso di cloro e di cloruro di ferro in sospensione. Si separa l' uno e l' altro distillandolo in una piccola storta con mercurio ben secco. Il cloruro di titanio si ottiene così direttamente col mezzo del cloro secco, e del titanio metallico.

Quando il cloruro di titanio contiene un eccesso di cloro, è giallo; ma quando ne è ben purgato, diviene affatto privo di colore. Questo è un liquido eccessivamente fumante e paragonabile sotto questo rapporto all' acido fluo-borico. Non entra però in ebollizione che alla temperatura di 135°. È più pesante dell' acqua. La densità del suo vapore è eguale per esperienza a 6,836. Si può distillarlo sul potassio.

E. Rose ha trovato per la composizione del cloruro di titanio;

Titania	25,5
Cloro	74,5
	100,0

Quando si abbandona questo cloruro all'aria, ne attira a poco a poco l'umidità e dà una soluzione trasparente. Ma se si versa tutto ad un tratto dell'acqua, vi è avviluppamento notabilissimo di calore e la soluzione diviene lattiginosa ad un tratto in conseguenza della deposizione dell'acido titanico. Queste proprietà spiegano il fenomeno che si osserva nelle reazioni degli acidi idroclorico e titanico. L'acido titanico idrato si scioglie a freddo nell'acido idroclorico. La soluzione non ha colore, e trasparente; ma l'ebollizione vi determina un deposito di acido titanico. Questo liquore diluito con acqua dà un precipitato. È difficilissimo di conservarlo a lungo senza che si intorbidì, ed allora l'acido titanico si precipita interamente.

Fluoruro di titanio.

2011. Quando si versa dell'acido idrofluorico sull'acido titanico idrato od anche calcinato, questo si riscalda e finisce col disciogliersi. Si produce un idrofluato di fluoruro di potassio.

La soluzione dà dei cristalli coll'evaporazione. Questa combinazione fa le funzioni di acido, si combina coi fluoruri alcalini e forma dei fluoruri doppi. Quello di potassio si cristallizza in isquame.

Zolfuro di titanio.

2012. Il signor E. Rose lo prepara col mezzo dello zolfuro di carbonio. Si pone dell'acido titanico in un tubo di porcellana riscaldato a rosso e si fa passare a traverso di questo una corrente di zolfuro di carbonio in vapori.

Lo zolfuro di titanio è polveroso ed acquista lo splendore metallico ed il colore di rame giallo col più lieve atrofimento. Il suo colore è verde carico, quando non è stato imbornito. Abbrucia a color rosso in contatto dell'aria con una fiamma azzurrognola. Formasi dell'acido zolfooso e dell'acido titanico, e quando è puro, diviene di un bellissimo bianco. L'acido nitrico, l'acqua regia, la potassa e la soda lo intaccano facilmente. Facendolo

bollire con una soluzione di potassa, si ottiene uno zolfuro di potassio e del titanato acido di potassa.

Lo zolfuro di titanio contiene almeno la metà del suo peso di zolfo. Ma non è giammai puro e vi si ritrova sempre dell'acido titanico non alterato.

Sali di titanio.

2013. I sali di titanio sono poco permanenti, quando pure si possa dare il nome di sali alle combinazioni che l'acido titanico produca cogli acidi potenti. Il signor E. Rose li considera come acidi doppi. Checchè ne sia, l'acido titanico stesso in grandissimo eccesso, non satura giammai gli acidi. Le combinazioni di questo genere sono scolorate od un poco gialle. Sono quasi tutte asberce od almeno si intorbidano a 60 gradi; la maggior parte vengono decomposte dal calore della ebollizione; l'acido titanico si separa.

Gli alcali ed i carbonati alcalini danno con queste soluzioni un precipitato bianco di titanato acido dell'alcali. Il cianuro giallo di protossido e di ferro li precipita in rosso-bruno. La soluzione di noce di galla vi forma un precipitato abbondante dello stesso colore o rosso di sangue. Lo stagno rende il liquore azzurro o violetto. Questo effetto diviene rapido col favorire l'azione del metallo con qualche goccia di acido idroclorico. Lo zinco produce lo stesso effetto, la soluzione essendo in seguito abbandonata a se stessa, si vede formarsi un deposito azzurro. Si ignora se questo sia un protossido idrato od una combinazione di questo idrato coll'ossido del metallo precipitante.

Quando si è disciolto del titanato di potassa nell'acido idroclorico, il liquore è intorbidato e precipita in bianco cogli acidi zolfurico, arsenico, fosforico, ossalico e tartarico. I precipitati si ridisciolgono tanto in un eccesso di questi acidi che in un eccesso della soluzione idroclorica.

Gli acidi nitrico, acetico e succinico non precipitano in alcun caso questa soluzione e si comportano dunque affatto altrimenti dei precedenti.

2014. Il precipitato formatosi coll'acido zolfurico si essicca difficilmente. Attrae fortemente l'umidità dell'aria. Arrossa fortemente il tornasole. Quando si riscalda questa sostanza, l'acido zolfurico se ne sviluppa verso il calor rosso coll'acqua.

L'acido zolfurico si combina coll'acido titanico idrato. Evaporando il liquore, si sviluppa molto acido zolfurico,

ma il residuo ne ritiene. Calcinando a bianchezza, l'acido zolforico viene espulso totalmente e lascia un ossido assai diviso. La soluzione concentrata lascia alla lunga deporre molto acido titanico combinato con un poco d'acido zolforico; lo stesso effetto si produce coll'aggiungere dell'acqua. L'acido zolforico, posto a poco a poco sopra un titanato, produce un composto analogo insolubile nell'acqua, ma solubile negli acidi forti. Il composto formato col versare dell'acido zolforico in una soluzione idroclorica di titanio contiene:

Acido titanico	76,7
Acido zolforico	7,6
Acqua	15,7
	100,0

Le combinazioni formate dagli acidi fosforico ed arsenico sono insolubili. Si ottengano col versare nella soluzione del cloruro di titanio, dei fosfati e degli arseniati alcalini, oppure gli acidi fosforico ed arsenico. Rassomiglia alla allumina in gelatina ed acquista coll'essiccamento l'aspetto della gomma arabica.

L'acido ossalico, l'acido tarttrico producono delle combinazioni analoghe. Quelle che si formano col mezzo dell'acido tarttrico è notevole per ciò che l'ammoniaca e gli alcali in generale non ne precipitano l'acido titanico.

2015. Si ignora se la silice si combini coll'acido titanico; o se non faccia che mescolarsi con lui; ma vi sono incontrastabilmente dei silicati doppi. I silicati alcalini e l'acido titanico si combinano facilmente per via secca e formano dei silicio-titanati insolubili.

Il silicio-titanato di potassa si ottiene col trattare la silice, l'alcali e l'acido titanico col calore. Questa combinazione è insolubile nell'acqua e solubile negli acidi.

Fondendo la silice e l'acido titanico col carbonato di soda, si produce pure del silicio-titanato di soda. Si lava coll'acqua, l'eccesso di silice si discioglie nell'eccesso d'alcali, e si ottiene un residuo insolubile che è il silicio titanato di soda.

Lo sfeno è un composto naturale di questo genere.

2016. *Sfeno*. (Titanio siliceo-calcareo). Disseminato nelle rocce primitive, questo minerale si presenta in cristalli un poco grigiastri o bruni. Questi sono dei tetraedri o degli ottaedri romboidali, spesso emitropi.

In questo minerale, l'acido titanico e la silice contengono.

gono la stessa quantità di ossigeno. La calce non contiene che il terzo dell'ossigeno degli acidi. Questo è almeno ciò che risulta dall'analisi fatta dal signor Cordier che ha ritrovato nello sfeno:

Acido titanico	33 = 13,2 ossig.
Silice	28 = 14,5 id.
Calce	32 = 9,9 id.

93

Questo minerale era stato designato anche col nome di *nigrina*. Ma la varietà così chiamata contiene dell'ossido di ferro.

2017. *Sali di protossido*. I sali acidi a base di protossido di titanio sono rossi; i sali con eccesso di ossido sono bruni o neri.

I precipitati formati coi carbonati nelle soluzioni di protossido di titanio sono azzurri. Questi sali umidi acquistano un colore cannella all'aria, e nell'acqua passano al verde; tutti i sottosali sono insolubili. I sali solubili sono in generale sommamente acidi.

Il protozolfato acido è rosso di vino; saturato di base, è azzurro. In contatto dell'aria, si scolorisce e si cangia in una combinazione d'acido titanico e zolforico.

Titaniati.

2018. Quando si tratta l'acido titanico nel crociuolo con due parti di alcali o con tre parti di un carbonato alcalino, la massa entra in fusione e si separa in due strati ben distinti; lo strato superiore è la soda o la potassa in eccesso, lo strato inferiore è il titanato alcalino. Con proporzioni convenienti di alcali o piuttosto con un eccesso di quest'ultimo, si può ottenere il titanato neutro. Questi titanati sono insolubili nell'acqua quando sono neutri. Vengono decomposti dall'acqua bollente in titanati acidi ed in sotto-titanati. I titanati neutri si disciolgono nell'acido idroclorico. È difficilissimo di separare la base; non si può decomporli che col discioglierli totalmente nell'acido idroclorico; l'ammoniaca ed il carbonato precipitano l'acido titanico da questa soluzione od almeno ne precipitano un titanato acido d'ammoniaca che si decompone col calore lasciando indietro dell'acido titanico.

Nei titanati neutri l'acido contiene due volte l'ossigeno della base.

2019. *Titaniato di potassa.* Si ottiene il titaniato neutro di potassa, col fondere una parte di acido titanico con tre parti di carbonato di potassa. Il titaniato forma lo strato inferiore e l'eccesso del carbonato lo strato superiore.

Quando si mette questo titaniato in contatto coll'acqua, si decompone. Il liquore passa chiaro, sino a tanto che vi è un sale in dissoluzione nell'acqua, ma essa diviene lattiginosa tosto che l'acqua è pura. Il deposito bianco che rimane dopo la reazione dell'acqua è un titaniato acido formato di

Acido titanico	82
Potassa	18
	100

È probabile che il sale analizzato contenesse un eccesso d'acido titanico non combinato.

Posto in contatto coll'acido idroclorico, questo titaniato gli cede una parte della sua base e si converte in un titaniato più acido ed insolubile che contiene:

Acido titanico	91,3
Potassa	8,7
	100,0

2020. *Titaniato di soda.* I titinati di soda presentano pure tre gradi di saturazione, ma la loro composizione è più regolare. Il titaniato neutro si ottiene come quello di potassa. Secondo il signor Enrico Rose è formato di

Acido titanico	58	==	23,2	ossig.
Soda	42	==	10,7	id.
	100			

Il titaniato acido di soda ottenuto col decomporre il sale precedente coll'acqua è un quadri-titaniato formato di

Acido titanico	75	83,2	==	33,2	ossig.
Soda	15	16,8	==	4,2	id.
Acqua	10				
	100			100,0	

Il titanato più acido ancora che si forma col trattare il sale precedente coll'acido idroclorico consta di

Acido titanico	96,4	=	38	ossig.
Soda	3,6	=	09	id.
	100,0			

L'acido contiene dunque qui quaranta volte più di ossigeno della base, o venti volte più che nei titanati neutri. Se rimane qualche incertezza sul peso atomico del titanio, ve n'è poca sulla composizione dei titanati, che mi sembra bene stabilita delle esperienze del signor E. Rose.

Titanato di ferro.

2021. La natura presenta diverse combinazioni e miscugli che meritano questo nome. La prima che sia stata osservata fu chiamata *menakanite*, perchè fu ritrovata nella valle di Menakan in Cornovaglia. Questo minerale vi si trova nelle sabbie di alluvione; in grani arrotondati, accompagnati di telesia, di feldspato, d'amfibolo. Questo minerale è nero di lustrino, splendente. Il suo peso specifico è eguale a 4,4. Questo è un titanato di protossido di ferro. Ecco alcune analisi del *menakanite*.

	Klaproth.	Lampadius.	Chenevix.
Acido titanico. . .	45,25	43,5	40
Ossido di ferro . .	51,00	50,4	49
Ossido di manganese.	0,25	0,9	0
Silice	3,50	3,3	11
Allumina	0,00	1,4	0
	100,00	99,5	100

Si è dato il nome di *iserina* ad un minerale probabilmente identico col precedente.

Per analizzare l'*iserina*, il signor E. Rose la riduce in polvere e pone la sostanza in contatto coll'acido idroclorico concentrato. Essa si imbianca. Il residuo consta di acido titanico puro. La soluzione contiene del ferro e del titanio che si separa coi mezzi indicati più abbasso. Ecco la composizione di questo minerale:

<i>Iserina magnetica. Iserina meno magnetica.</i>			
Protossido di ferro	49,88	47,42	= 10,5 ossig.
Acido titanico	50,12	52,58	= 21,0 id.
	100,00	100,00	

È evidente che l'iserina è un titanato neutro di ferro. Deve dirsi lo stesso senza dubbio della menakanite, ma i pezzi analizzati sembrano meno puri.

Questo titanato incontra spesso col ferro ossidato. È allora noto col nome di ferro titanato. Si può considerare il ferro titanato come un miscuglio di titanato di ferro e di ossidulo di ferro più o meno facili a separarsi col mezzo della calce.

Le varietà molto magnetiche contengono molto ossidulo di ferro; quelle che lo sono poco si confondono colla menakanite o l'iserina.

Ecco alcune analisi di ferro titanato poco magnetico:

	Egersund in Norvegia.	Bodenmais.	Oural.
Protossido di ferro	51	49,0	53,0
Acido titanico	49	49,0	47,0
	— Silice	2,0	—
	100	100,0	100,0

È evidente che non è altra cosa che il titanato neutro di protossido di ferro.

Ecco ora alcune analisi di ferro titanato più o meno fortemente magnetico.

	Puy nel Valay.	Teneriffa.	St-Onsy.
Acido titanico . . .	10,0	14,8	8,0
Ossidulo di ferro . .	87,0	79,2	86,0
Ossido di manganese .	3,0	1,6	2,0
Allumina	0,0	0,8	1,0
	100,0	96,4	97,0

Analisi delle sostanze titanifere.

1022. Il titanio si dosa sempre allo stato di acido titanico. Quest'acido possiede allo stato d'idrato la proprietà di disciogliersi nell'acido idroclorico da cui si separa colla ebollizione. Questo è un mezzo che si adopera spesso.

Quando l'acido titanico è unito cogli ossidi delle due prime sezioni, i processi di analisi rassomigliano a quelli a cui si ricorre per analizzare i silicati.

Se si tratta di separare l'acido titanico dall'ossido di ferro, l'analisi è più difficile. Quando la sostanza è solubile nell'acido idroclorico, la si discioglie col sussidio di un lieve calore. Quando è insolubile, la si tratta da prima nel crogiuolo con un alcali, indi si discioglie la massa nell'acido idroclorico. In tutti i casi si ha un mi-

scoglio di cloruro di titanio, e di cloruro di ferro. Si decompone coll'ammoniaca che precipita dell'acido titanico e dell'ossido di ferro. Si lava il precipitato e si mette in digestione coll'idrozolfato di ammoniaca. L'acido titanico rimane intatto; il ferro si trasforma in zolfuro. Si lava la sostanza e la si tratta coll'acido idroclorico bollente che discioglie lo zolfuro di ferro senza intaccare l'acido titanico. Si raccoglie quest'ultimo sopra un filtro e si separa il ferro dalla sua soluzione.

Il signor Rose, che si era servito di questo processo, lo ha modificato in un modo che lo rende assai esatto. Nella soluzione dei due cloruri, si aggiunge dell'acido tarttrico sino a che essa non venga più precipitata dall'ammoniaca. Vi si mette in seguito un eccesso di ammoniaca. Si precipita allora il ferro coll'idrozolfato di ammoniaca e si raccoglie il precipitato sopra un filtro. Il liquore evaporato ed il residuo calcinato, si ha l'acido titanico misto colle ceneri che possono procedere dall'acido tarttrico. Se ne tiene conto. Lo zolfuro di ferro viene in seguito convertito in perossido di ferro onde pesarlo.

Per separare l'acido titanico dalla silice, si intacca il tutto in un crocinolo cogli alcali. Si discioglie nell'acido idroclorico e si evapora a secco. La massa ripresa coll'acqua lascia l'acido titanico e la silice per residuo. L'acido idroclorico concentrato e tiepido non discioglie che l'acido titanico. La lavatura coll'acqua conterrebbe i cloruri non decomponibili coll'evaporazione che la sostanza analizzata avrebbe potuto fornire.

Lo stagno ed il titanio si separano supponendoli in dissoluzione col mezzo di un eccesso d'ammoniaca che li precipita e di un eccesso di idrozolfato di ammoniaca che non altera l'acido titanico e che trasforma al contrario lo stagno in uno zolfuro che esso discioglie.

CAPITOLO XIII.

TELLURO. COMPOSTI BINARI E SALINI DI QUESTO METALLO.

2023. **S**OTTO il nome di *oro problematico*; d'*oro paradoxale*, d'*oro bianco*, i chimici indicarono per molto tempo una combinazione d'oro e di telluro che trovasi in Transilvania. La sua natura era rimasta ignota, come lo esprime il suo nome, sino verso l'anno 1782, epoca in cui Muller vi scoprì il telluro. Questo metallo è troppo caro perchè siasi potuto sottoporlo a prove assai numerose, per

cui la sua storia non è completa. Per molto tempo non fu ritrovato che in Transilvania. In oggi questo metallo raro è stato riconosciuto negli Oural, ciò che ci permette di sperare che diverrà più abbondante nel commercio.

Il telluro è bianco azzurrognolo, di colore intermedio tra quello dello zinco e quello del piombo. È lamelloso. La sua superficie è stellata come quella dell'antimonio. Ha molto splendore. Questo è un metallo fragilissimo, facile da polverizzare. La sua densità è di 6,115 o 6,137.

Il telluro entra in fusione ad una temperatura un poco più elevata del punto di fusione del piombo. Si volatilizza facilmente ad un di presso come il cadmio.

Riscaldato al cannello, abbrucia con una fiamma di colore azzurro vivo i cui bordi sono verdi. Si volatilizza in un fumo bianco, che diffonde un odore di rafano. Sembra che questo colore sia dovuto, almeno in parte, alla presenza di alcune tracce di selenio nei minerali di telluro. Magnus ha ritrovato che il telluro esalava solo un odore acido quando era purissimo.

Il posto del telluro nell'ordine naturale è incertissimo. Si approssima ai metalli per le proprietà esterne, pei caratteri del suo ossido, che fa funzione di base debole; ma si è di tutti i metalli quello che conduce men bene l'elettricità, ciò che tende a farlo attaccare ai corpi non metallici. Si confonde per così dire con questi ultimi, per la proprietà notabile che possiede di formare un composto gazo ed acido coll'idrogeno, per l'azione che esercita per riguardo ai metalli che esso converte in telluriuri perfettamente simili ai zolfuri.

Sarebbe adunque altrettanto ragionevole e forse di più, di porre il telluro a lato dello zolfo che di lasciarlo tra i metalli. Sembra avere con questo corpo gli stessi rapporti dell'arsenico per riguardo al fosforo ed all'azoto.

2024. Klaproth ha dato il nome di telluro nativo ad una miniera di telluro che contiene in fatti pochi metalli stranieri. Questa è la più rara di tutte. È probabile che questo sia un miscuglio di telluro con proporzioni variabili di diversi telluriuri metallici. Il telluro nativo possiede lo splendore metallico al maggior grado. Il suo colore è intermedio tra quello del piombo e quello dello stagno. La sua superficie è spesso rossastra o grigia: Trovasi disseminato in grani minuti in una matrice quarzosa. Vi si presenta di raro in massa, ed in tal caso è formato di grani cristallizzati, a frattura fogliettata.

Ecco l'analisi di una varietà purissima :

Telluro	92,55
Ferro	7,20
Oro	0,25
	100,00

Per analizzare questa miniera, si tratta coll' acqua regia. La matrice non è intaccata. L' oro, il ferro, ed il telluro si disciolgono. Si aggiunge al liquore la quantità d' acqua che può sopportare senza intorbidarsi. Vi si versa un eccesso di potassa che precipita tutto il ferro ed una porzione dell' oro. L' acido tellurico ed il resto dell' oro ai disciolgono. Si filtra. Si riprende il precipitato coll' acqua regia e si versa nella soluzione che ne risulta un lieve eccesso di nitrato di protossido di mercurio. Il precipitato che si forma cootiene tutto l' oro e lo dà puro, quando sia stato sbarazzato dal mercurio e dal calomelano colla calcinazione. Si versa in seguito nel liquore un eccesso di potassa che precipita il protossido di ferro ed il resto del mercurio allo stato di protossido o di perossido. Si calcina per iscacciare i prodotti mercuriali e si pesa il perossido di ferro.

Il tellurato di potassa ottenuto da prima, può essere decomposto con una aggiunta moderata di acido idroclorico. L' acido tellurico si depone. Si fa asciugare e si fa riscaldare in una piccola storta, dopo di averlo mescolato con un decimo del suo peso di carbone. Si ottiene in tal modo un bottone di telluro al fondo della storta ed alcune goccioline di questo metallo nel collo. Siccome la riduzione ha luogo quasi sempre con una specie di esplosione che proietta via una parte della sostanza, così val meglio di dosare il telluro allo stato di acido tellurico oppure di precipitarlo dalla sua soluzione acida allo stato metallico collo zinco.

Acido idro-tellurico.

2025. Il telluro possiede la proprietà notevole di unirsi coll' idrogeno e di costituire un vero acido analogo all' idrogeno zolfurato. Si ottiene l' acido idro-tellurico, quando si tratta un tellurino alcalino od anche dei telluriuri di zinco e di stagno coll' acido zolforico o coll' acido idroclorico.

L' acido idro-tellurico non ha colore. Il suo odore si approssima a quello del gas idrogeno zolfurato. Abbrucia con

una fiamma azzurragnola e si trasforma in acqua ed in acido tellurico. Il cloro lo decompone immediatamente e si trasforma in acido idroclorico ed in cloruro di telluro.

L'acido idro-tellurico posto in contatto colle soluzioni delle tre ultime sezioni, le precipita spesso. Forma dell'acqua ed un telluriuro insolubile. Non precipita le soluzioni dei sali della tre prime sezioni, ma posto in contatto coi loro ossidi, fornisce ancora dell'acqua e dei telluriuri.

Secondo Richter, si otterrebbe un composto solido formato d'idrogeno e di telluro decomponendo l'acqua col mezzo di una pila il cui polo negativo termini con un frammento di questo metallo. Si stacca del telluro in una polvere fioccosa bruna, che non è che il metallo assai diviso. Si è questa polvere che Richter considerava come un idruro.

Ossido di telluro od acido tellurico.

2026. Questo è un composto bianco giallastro, fusibile ad una temperatura poco elevata e capace di cristallizzarsi in una massa stellata di color giallo paglia col raffreddamento. Può volatilizzarsi, ma solo ad una temperatura rossa molto elevata.

Il carbone lo riduce così facilmente che la reazione si opera con una specie di esplosione. Trattata al cannello sul carbone, questo composto si riduce con violenza e colora la fiamma in verde sui lembi. Quando si riscalda al contrario, l'ossido di telluro in un tubo di vetro, si volatilizza in parte, ma una parte considerevole si fonde solamente e si raccoglie in goccioline trasparenti.

Si prepara l'ossido di telluro col disciogliere il metallo nell'acido nitrico, evaporando il liquore e decomponendo al fuoco il nitrato formatosi. Quest'ossido contiene

1 at. telluro	403,2	80,13
1 at. ossigeno	100,0	19,87
	503,2	100,00

L'ossido di telluro appartiene alla classe degli ossidi indifferenti. Fa le funzioni di base cogli acidi forti e quella di acido colle basi potenti. Laonde quando si fa precipitare un sale di telluro con un alcali, si ottiene sempre un tellurato alcalino che si precipita in polvere bianca. Le combinazioni dell'ossido di telluro cogli acidi e quello che esso produce colle basi sono state poco studiate.

Cloruro di telluro.

2027. Il cloruro di telluro si ottiene col mettere questo metallo in contatto col cloro. L'azione è subita; il metallo prende fuoco e si converte in cloruro di telluro. Questo composto è bianco, semi-trasparente, volatile e cristallizzabile. L'acqua lo decompone; essa ne precipita un ossi-cloruro bianco.

Si può preparare il cloruro di telluro col disciogliere l'acido tellurico nell'acido idroclorico concentrato, oppure col disciogliere il metallo nell'acqua regia. Queste soluzioni precipitano coll'acqua, ma rimane sempre qualche traccia di telluro nel liquore. Si può precipitare tutto il metallo sotto forma di ossicloruro, sostituendo l'alcool all'acqua.

Il fosforo decompone la soluzione di cloruro di telluro. Questo metallo si precipita in laminette cristalline sul bastone di fosforo. Lo stagno e l'antimonio ne operano pure la riduzione a freddo; a maggior ragione lo zinco ed il ferro.

L'acido zolfoso riduce allo stato di ebollizione, il cloruro di telluro allo stato metallico. Si adopera d'ordinario dello zolfato di ammoniaca e dell'acido idroclorico per operare questa riduzione nelle analisi.

Il cloruro di telluro contiene

1 at. telluro	403,2	47,7
2 at. cloro	442,6	52,3
	845,8	100,0

Ioduro di telluro.

Si ottiene direttamente. Questo composto si discioglie nell'acqua, che colorisce in rosso porpora carico. Può formare dei ioduri doppii.

Zolfuro di telluro.

2028. Parti eguali di telluro e di zolfo danno colla fusione una massa color di piombo. Sottoponendola al calore in una storta, si ottiene dello zolfo ed un poco di telluro che passano insieme nel collo e vi si condensano in un prodotto bruno e denso. Al fondo della storta, si trova del telluro quasi puro, in una massa porosa, semi-fusa,

dotata dello splendor metallico e di color grigio d'acciajo. Sembra che riscaldando più fortemente si sviluppi tutto lo zolfo e che il telluro rimanga puro.

Per ottenere dello zolfuro di telluro in proporzioni definite, bisogna dunque ricorrere all'azione dell'idrogeno zolfurato sull'ossido di telluro o sui sali di telluro. Si ottiene allora un precipitato bruno nero. Questo fa le funzioni di acido. La potassa, la soda, l'ammoniaca stessa lo disciolgono col formare dei zolfuri doppii. Ciò non ostante l'ammoniaca non l'intacca, che in quanto venga adoperata concentrata, e che lo zolfuro trovisi allo stato di idrato.

Questo zolfuro si discioglie nei zolfuri alcalini ed espelle l'idrogeno zolfurato degli idrozolfati di zolfuro.

Seleniuro di telluro.

Si ottiene direttamente. Possiede lo splendor metallico, entra facilmente in fusione, si volatilizza senza alterarsi e si converte coll'arrostitura in selenito di telluro.

Telluriuri.

2029. Le combinazioni che il telluro produce coi metalli meriterebbe una grande attenzione a causa della loro analogia coi zolfuri.

I telluriuri della prima sezione si disciolgono nell'acqua e la coloriscono in rosso di vino. Sembrano indecomponibili al fuoco e si convertono in tellurati coll'arrostitura. Gli acidi li decompongono tosto e ne sviluppano dell'acido idrotellurico per la decomposizione dell'acqua. L'aria altera rapidamente le loro dissoluzioni, che si ricoprono tosto di uno strato sottile di telluro. Il cloro li decompone, mette al principio del telluro in libertà e le converte in seguito in cloruro di telluro. Il bromo e lo jodo agiscono nella stessa maniera. Si è studiata poco l'azione degli ossidi alcalini sul telluro. Sembra però che col far bollire una soluzione di potassa col telluro, si formi ad un tempo del telluriuro di potassio e del tellurato di potassa. Di modo che il liquore si colorisce in rosso vinoso, e che essendo trattato con un acido, si converte in un sale di potassa ed in telluro puro; avendo l'idrogeno tellurato nascente e l'ossido di telluro reagito l'uno sull'altro ed avendo prodotto dell'acqua e del telluro.

I telluriuri della seconda sezione non possono esistere che allo stato secco. L'acqua li trasforma immediatamente

in ossidi ed in idrogeno tellurato che si sviluppa. Gli acidi producono lo stesso effetto.

Quelli della terza sezione sono insolubili. L'acqua non li decompone, ma gli acidi diluiti d'acqua ne sviluppano dell' idrogeno tellurato.

Quelli delle tre ultime sezioni sono insolubili e non si lasciano intaccare che dagli acidi ossigenanti. Il telluro si trasforma allora in un sale di telluro.

Tutti questi composti vengono d'altronde intaccati dal cloro che offre il miglior mezzo di analizzarli.

Telluriuro di potassio.

2030. Il telluro si unisce col potassio con sviluppo di calore e di luce. Si può anche formare questo composto col riscaldare dieci parti di ossido di telluro, due di potassa ed uno di carbone. La massa entra in ignizione prima del calor rosso.

Questo composto è fusibile al di sotto del rosso. Si discioglie nell'acqua e la colorisce in rosso porpora.

Telluriuro di alluminio.

2031. Wöehler lo ha ottenuto direttamente. Se si tenta di unire questi due metalli, precedentemente ridotti in polvere la combinazione ha luogo con esplosione. Si ha dunque cura di operare sul telluro in frammenti.

Questo composto è nero, metalloide, fragile. Decompone l'acqua con violenza, forma dell'allumina e dell'idrogeno tellurato che si sviluppa.

Telluriuro di glucinio.

Questi due metalli si combinano senza sviluppamento di luce. Il composto è una polvere grigia che si comporta come il telluriuro di alluminio.

Telluriuro di piombo.

2032. È stato riconosciuto recentemente entro masse di telluriuro d'argento, state ritrovate nell'Altai. È in masse compatte di color di stagno; ha lo splendor metallico e si polverizza facilmente. La sua densità è di 8,159. Riscaldato al cannello, colorisce la fiamma in azzurro; il telluriuro di piombo si volatilizza e forma sul carbone un anello di aspetto metallico. Contiene

Telluro	38,37	2 at. 37,51
Piombo	60,35	1 at. 62,49
Argento	1,28	
	100,00	100,00

Il signor Gustavo Rose ne ha fatto l'analisi con un processo semplicissimo. Discioglie il minerale nell'acido nitrico. Precipita dalla soluzione l'argento col mezzo dell'acido idroclorico. Satura in seguito il liquore coll'ammoniaca e vi aggiunge un eccesso di idrozolfato d'ammoniaca. Lo zolfuro di piombo si depone e può essere raccolto; quello di telluro rimane disciolto.

Per dosare questo telluro il signor Rose precipita lo zolfuro coll'acido idroclorico, e lo decompone in seguito col mezzo dell'acqua regia. Bisogna distruggere tutto l'acido nitrico della dissoluzione; si fa bollire a questo effetto aggiungendovi dell'acido idroclorico sino a che se ne sviluppa del cloro. Essendo il cloruro puro ed acido, vi si versa dello zolfato di ammoniaca e si fa bollire. L'acido zolfooso riconduce il telluro allo stato metallico. Si ricomincia due o tre volte questa operazione, ed allora il liquore è interamente spogliato di telluro. Questo può essere raccolto e pesato.

Telluriuro di mercurio.

Klaproth ha tentato inutilmente di far combinare il mercurio col telluro.

Telluriuro d'argento.

ao33. La scoperta di questo minerale è uno dei risultati del viaggio del signor De Humboldt in Siberia. Si sono trovate due masse del volume di un piede cubico in circa nella miniera di Sawodinski presso del fiume di Buchtarma. È accompagnato del telluriuro di piombo che si è descritto.

Questo minerale non è cristallizzato, ma in massa a grossi grani privi di ogni clivaggio. Il suo colore è intermedio tra il grigio di piombo e quello dell'acciajo. Ha molto splendor metallico. È malleabile, ma meno del zolfuro d'argento. È più duro di questo ultimo. La sua densità è eguale a 8,4 o 8,5.

Questo minerale incontra in una matrice schistosa,

verdastra. È accompagnato da pirite cubica, da pirite en-
presa, di blenda nera in piccole quantità. Contiene inoltre
del telluriuro di piombo.

Al caonello si fonde in un globo nero, da cui sfuggono
molte dendriti d'argento al momento in cui si rappiglia.
Fuso col carbonato di soda, lascia indietro dell'argento
puro. Contiene

Telluro	36,92	2 at. 37,37
Argento	62,42	1 at. 62,63
Ferro	0,24	
	99,58	100,00

Il signor G. Rose ne ha fatto l'analisi col discioglierlo
nell'acido nitrico bollente. Si precipita l'argento col mezzo
dell'acido idroclorico. Si riduce il telluro col mezzo dello
zolfato d'ammoniaca, osservando le precauzioni indicate
più sopra. Finalmente si separa il ferro coll'ammoniaca
in accesso.

Telluro grafico.

2034. Questo minerale, noto altre volte col nome di
oro grafico, trovasi in una miniera ad Offenbanya in
Transilvania.

Il telluro grafico è color bianco di stagno che tende
al giallo. Possiede lo splendor metallico. È cristallizzato in
piccoli prismi schiacciati, talmente legati insieme che sem-
brano formare dei caratteri turchi. Si è da ciò che deriva
il suo nome. Il telluro grafico è disseminato nelle cavità
e nelle fessure di un porfido argilloso sul quarzo grigio.

Il telluro grafico contiene secondo Klaproth

Telluro	60 o 20 at. telluro	62
Oro	30 3 at. oro	28
Argento	10 1 at. argento	10
	100	100

La sua composizione sembra tale che 18 atomi di tel-
luro si trovino combinati coll'oro e due atomi coll'ar-
gento.

Il telluro grafico è come si vede una miniera d'oro ric-
chissima. Per analizzarla si tratta coll'acqua regia. La
soluzione contiene il cloruro d'oro e quello di telluro. Il

residuo contiene la matrice ed il cloruro d'argento. Si filtra e si lava coll'acqua resa alquanto acidula coll'acqua regia. Si estrae dal residuo il cloruro d'argento coll'ammoniaca.

Per dosare l'oro ed il telluro, si concentra la soluzione e vi si versa un miscuglio a volumi eguali di alcool e d'acqua. Si precipita così l'ossicloruro di telluro. Si lava e dopo averlo ridiscioltto nell'acido idroclorico si precipita il telluro col mezzo dello zinco.

L'oro si estrae dalla soluzione che lo contiene col mezzo dello zolfato di protossido di ferro.

Telluro giallo.

2035. Questa è la miniera gialla di Nagyag. Essa è di colore bianco, che tende al giallo d'ottone. Si trova ora in massa ora disseminata nel quarzo. Contiene secondo Klaproth

Tellurio . . .	44,75
Oro . . .	26,75
Piombo . . .	19 50
Argento . . .	8,50
Zolfo . . .	0,50
	100,00

Nove atomi di telluro sono dunque uniti coll'oro, quattro atomi col piombo e due coll'argento.

Telluro fogliettato.

2036. Questo minerale, noto altre volte col nome di *miniera d'oro grigia fogliettata*, è in fatti di color grigio di piombo carico che tende al nero di ferro. Trovasi disseminato in piccole fogliette aderenti od in lamine esaedre formanti delle cellule. Possiede lo splendor metallico ed in grado fortissimo. La sua frattura offre delle foglie curve, che isolate sono un poco flessibili. Questo minerale macchia le dita. Il telluro fogliettato di Transilvania contiene secondo Klaproth

Telluro . . .	32,2
Piombo . . .	54,0
Oro . . .	9,0
Argento . . .	0,5
Rame . . .	1,3
Zolfo . . .	3,0
	100,0

Sali di telluro.

2037. I sali di telluro sono poco stabili. Non cristallizzano e non sono giammai neutri. Hanno molta tendenza a trasformarsi sotto l'influenza dell'acqua, in sali acidi ed in sotto-sali insolubili.

Non hanno colore. La potassa e la soda vi formano un precipitato bianco che si ridiscioglie in un eccesso di alcali. I carbonati alcalini li precipitano pure; non si depone un carbonato, ma bensì dell'ossido di telluro; un eccesso di carbonato alcalino lo ridiscioglie pure.

Il cianuro di potassio e di ferro non esercita alcuna azione sulle soluzioni acide di telluro diluite con acqua. Concentrate, la cosa sarebbe diversa, e si avrebbe precipitazione d'ossido di telluro e sviluppo di acido idrocianico. La soluzione di noce di galla precipita i sali di telluro in fiocchi di color giallo fulvo.

I monozolfuri alcalini producono un precipitato bruno nerastro nelle soluzioni di telluro. Si è uno zolfuro di telluro che si depone.

Lo zinco, il ferro precipitano il telluro in fiocchi nerastri che acquistano lo splendor metallico con un lieve strofinamento.

Il protocloruro di stagno riduce le soluzioni di telluro. Precipita questo metallo in fiocchi bruni, quando la soluzione è concentrata; colorisce soltanto il liquore in bruno quando è diluita con molta acqua. Il protozolfato di ferro riduce pure le soluzioni di telluro; ma questo effetto non si osserva che quando sono ben neutre.

Zolfato di telluro.

2038. Quando si mette l'acido zolforico concentrato in contatto a freddo col telluro, ne discioglie circa un millesimo del suo peso colorandosi di una bella tinta ametista carica. Coll'aggiunta dell'acqua, il metallo si precipita tutt'ad un tratto in fiocchi neri. Fischer assicura che in questa reazione, si forma un ossido inferiore di telluro, che sotto l'influenza dell'acqua si dividerebbe in metallo ed in ossido ordinario. Questa opinione non è dimostrata.

Se si riscalda questa soluzione, il colore scompare egualmente, ed il telluro si converte in ossido bianco, che rimane disciolto nell'acido zolforico. Il miglior mezzo di formare questo zolfato, consiste nel disciogliere il telluro

nell'acido zolforico, cui si aggiunge di tempo in tempo una goccia d'acido nitrico per ossidare il metallo. Questa soluzione non ha colore; e non viene precipitata dall'acqua.

Quando si fa bollire il telluro coll'acido zolforico, questo acquista da prima una tinta violetta che scompare tosto a misura che il gas zolfo si sviluppa. Lo zolfo di telluro formato, cristallizza tosto che l'acido si raffredda. Adoperando un eccesso di metallo, si produce un sotto-zolfo di telluro insolubile nell'acqua, ma che può essere disciolto dagli acidi idroclorico e nitrico.

Nitrato di telluro.

2039. Il telluro si discioglie nell'acido nitrico. La soluzione non ha colore; non viene intorbidata dall'acqua. Può fornire alcuni cristalli in aghi, scolorati e solubili, che si formano quasi immediatamente quando si mette il telluro in eccesso in contatto coll'acido nitrico. Si forma sempre in questo caso una piccola quantità di nitrato di telluro in eccesso in contatto coll'acido nitrico. Si forma sempre in questo caso una piccola quantità di nitrato di telluro con un eccesso di base. Questo nitrato basico è insolubile nell'acqua, e l'acido nitrico stesso non lo discioglie bene che a caldo. L'acido idroclorico al contrario lo discioglie tosto.

Tellurati.

2040. I tellurati alcalini sono solubili. Tutti gli altri non si disciolgono nell'acqua e si ottengono per doppia decomposizione. I tellurati si rassomigliano molto agli stannati. Nei tellurati neutri l'acido contiene due volte più di ossigeno della base.

I tellurati alcalini e terrosi non hanno colore. Accade lo stesso di quelli di zinco, di manganese, di piombo, di mercurio e d'argento.

Tellurato di potassa. Si ottiene col riscaldare a rosso dell'ossido di telluro e del nitro o della potassa. Rimane una massa bianca di smalto. Si discioglie nell'acqua bollente; il liquore depone col raffreddamento una polvere bianca imperfettamente cristallizzata, che è il tellurato di potassa.

Questo tellurato possiede un sapore metallico debole, ed una reazione alcalina pronunciata.

Tellurato di ammoniaca. A caldo, l'ammoniaca si satura

d'ossido di telluro; ma col raffreddamento il tellurato di ammoniaca si depone in polvere bianca.

Tellurato di rame. Allo stato di idrato come si ottiene colla doppia decomposizione, è verde. Al fuoco perde la sua acqua, passa al nero e si fonde. Si fonde sui carboni.

Tellurato di piombo. Bianco allo stato di idrato diviene giallo col perdere la sua acqua. Si fonde ad una temperatura poco elevata e forma una massa semi trasparente, che rassomiglia al cloruro di piombo. Questo composto contiene

Ossido di telluro	42,2
Protossido di piombo	57,8
	100,0

CAPITOLO XIV.

ANTIMONIO. COMPOSTI BINARI E SALINI DI QUESTO METALLO.

2041. **L'**ANTIMONIO è un metallo la cui scoperta data dal secolo decimoquinto. Il processo con cui si estrae dallo zolfuro di antimonio, venne descritto per la prima volta nell'opera di Basilio Valentino, che ha per titolo *Currus triumphalis antimonii*. Gli antichi conoscevano alcuni prodotti naturali di antimonio, ed in particolare il protossido che si incontra nelle miniere d'argento, e che Plinio indica sotto il nome di *Stibium* che è stato conservato nella nomenclatura latina per indicare l'antimonio.

Lo zolfuro d'antimonio non era loro ignoto; veniva adoperato dalle donne per tingere le sopracciglia; e ne derivò il nome di *alcofol*, che vi era stato dato nei primi tempi storici. Si è da questo nome senza alcun dubbio che procedono l'*alcophol*, l'*alcosol* degli alchimisti. Questa è pure l'origine della parola *alquifoux*, che si applica anche in oggi allo zolfuro di piombo di cui si servono i vassai. Finalmente la parola *alcool* che noi adoperiamo in una accettazione ben diversa, non ha altra origine.

L'antimonio ha molto rapporto coll'arsenico. Ne differisce in ciò che le sue combinazioni coll'ossigeno sono insolubili nell'acqua.

2042. L'antimonio metallico è bianco grigio splendente, lamelloso, dotato di un odore e di un sapore particolare, specialmente quando è allo stato di vapori. La sua densità è di 6,7 o 6,8. È fragilissimo e facile a ridursi in

una polvere fana e tenue. La sua tenuità è debolissima; si fonde a calor rosso; si volatilizza interamente in una corrente di gas. L'aria secca non ha azione su di lui; ma all'aria umida, si copre di uno strato di ossido. Riscaldato sino al punto di fusione ed in contatto dell'aria, si infiamma e si converte in protossido. L'antimonio non decompone l'acqua; l'acido nitrico lo intacca vivamente e lo converte in acido antimonioso.

L'acido zolforico debole non ha azione su di lui. Concentrato e bollente, lo cangia in zolfato di protossido. L'acido idroclorico a freddo non agisce su di lui; a caldo non ne discioglie se l'antimonio è puro, ma può discioglierne una quantità in vero debolissima, se l'antimonio è in lega con un metallo intaccabile da questo acido, poichè allora è assai diviso. Si è in tal modo che trattando una lega di stagno e di antimonio coll'acido idroclorico, si ottiene una soluzione che si intorbidia leggermente coll'acqua. Ma la parte d'antimonio disciolta non è ponderabile. L'acido zolforoso ne discioglie un poco. L'acqua regia ne opera prontamente la soluzione, anche a freddo. La reazione è vivissima. Il nitrato, il clorato e lo zolfato di potassa l'ossidano facilmente a calor rosso.

2043. Nei laboratorii si ottiene l'antimonio col ridurre lo zolfuro naturale col mezzo di un miscuglio di tartaro e di nitro. Si prendono quattro parti di zolfuro, tre parti di tartaro ad una parte e mezzo di nitro. Si mescolano insieme queste tre sostanze e si proietta il miscuglio in un crociuolo rovente. Evvi una combustione poco energica ad ogni proiettamento. Si ionizza in seguito la temperatura del crociuolo al punto conveniente per far fondere il residuo. Nel crociuolo trovasi un bottone d'antimonio ed una scorie, la quale contiene dello zolfuro di potassio e dello zolfuro d'antimonio. L'antimonio stesso trovasi spesso in lega col potassio. Viene depurato col fonderlo con una piccola quantità di protossido d'antimonio.

Si può ottenere l'antimonio con un mezzo più economico, arrostando lo zolfuro d'antimonio per convertirlo in protossido, e riducendo in seguito quest'ultimo col carbone. Bisogna aggiungere al carbone un poco di alcali per formare uno zolfuro alcalino collo zolfo delle parti di zolfuro d'antimonio, che l'arrostitura avesse lasciate intatte. Ventidue parti di zolfuro d'antimonio debbono dare coll'arrostitura, diciannove parti di protossido; ma non se ne ottengono che diciassette o diciotto a causa di una perdita per volatilizzazione che non si saprebbe evitare.

Il protossido così preparato si riduce facilmente quando

viene mescolato col sapone nero e si riscalda il miscuglio a rosso in un crociuolo. Diciotto parti di protossido d'antimonio, preparate con questa arrostitura, miste con quattordici parti di sapone nero, danno ad un di presso quindici parti di antimonio metallico ancora impuro.

L'antimonio così preparato può contenere del potassio, del ferro e qualche metallo in debole proporzione. Si cristallizza male, anche con un raffreddamento lentissimo. Per depurarlo, lo si fonde col terzo del suo peso di protossido o piuttosto di zolfuro arrostito che si fonde e tutte le impurità passano in questa scorie. Il potassio si ossida, il ferro egualmente, e non può restare nell'antimonio che i metalli, i quali hanno minore affinità di lui per l'ossigeno. L'antimonio depurato possiede allora la proprietà di cristallizzare al più alto grado ed offre una bella stella alla sua superficie quando è consolidato col raffreddamento. Quindici parti di antimonio impuro ne forniscono quattordici d'antimonio puro con questo trattamento.

Cento parti di zolfuro d'antimonio che contengono 72,7 di metallo, ne forniscono dunque in circa sessantaquattro con questo processo.

Gli antichi chimici indicavano col nome di *regolo d'antimonio marziale*, il metallo estratto dallo zolfuro col mezzo del ferro. Lemery eseguiva questa operazione col far arroventare un crociuolo che conteneva otto parti di ferro in piccoli chiodi. Vi aggiungeva a poco a poco sedici parti di zolfuro di antimonio, e dava un buon colpo di fuoco per fondere la materia. Proiettava in seguito nel crociuolo a poco a poco, tre parti di nitro che eccitavano una lieve deflagrazione. Si produceva così un bottone metallico ed una scorie. Questa conteneva dello zolfuro di ferro e dello zolfuro di potassio e probabilmente anche dello zolfato di potassa. Il bottone metallico che pesa dieci parti consiste in una lega di molto antimonio e di un poco di ferro.

Si può depurare il regolo marziale, fondendolo con nuove quantità di nitro. Il ferro si ossida pel primo.

L'aggiunta del nitro nella prima fusione non ha scopo. Nella seconda si può sostituirvi con vantaggio convenienti quantità di protossido d'antimonio.

2044. L'antimonio del commercio, quantunque ben cristallizzato, non è ancora affatto puro. Il signor Sérulles si è assicurato che quasi sempre lo zolfuro d'antimonio contiene dell'arsenico, di cui una parte almeno trovasi nel metallo che se ne ottiene. Questo arsenico è ritenuto

così ostinatamente dall'antimonio, che quasi tutte le preparazioni farmaceutiche di questo metallo ne contengono. Il signor Sérullas si è assicurato che i fiori argentini d'antimonio, i kermes, lo zolfo dorato, il vetro d'antimonio, il fegato d'antimonio, il crocus metallorum e l'antimonio disforetico non lavato, ne contengono tutti delle tracce calcolabili, ciò che non sorprende quando si studia il metodo di preparazione di questi medicamenti.

Ma, cosa singolare, l'antimonio disforetico lavato ne contiene pure, mentre il burro d'antimonio non ne contiene, e si avrebbe dovuto aspettarsi l'opposto.

L'emetico non ne contiene, quando è ben cristallizzato. Le acque madri di questo prodotto ne ritengono, e quindi se ne ritrova nell'ultima estrazione di cristalli.

Con un processo approssimativo il signor Sérullas stima che le quantità d'arsenico sono ad un di presso le seguenti:

	Qualche volta.	Spesso.
Zolfuro d'antimonio .	1	1
	20	60
	1	1
Antimonio	50	100
	1	1
Kermes	300	600

3045. L'antimonio metallico incontransi in natura; ma di rado. Swab lo ha osservato nella miniera d'argento di Sala. Sage ha fatto conoscere la sua esistenza nelle miniere di Challances presso di Allemont. Venne ritrovato in masse considerevoli nelle miniere di Andreasberg. Quest'ultimo si presenta in masse compatte a grana fina o grossolana, in una matrice calcare e quarzosa. La sua densità è di 6,72. Klaproth vi ha ritrovato

Antimonio	98
Argento	1
Ferro	0,25
	99,25

Si è dunque l'antimonio quasi puro. Ne presenta infatti tutte le proprietà.

Sub-ossido d'antimonio.

2046. Il sub-ossido d'antimonio è quella polvere di cui l'antimonio si ricopre durante la sua esposizione all'aria umida. L'acido idroclorico e gli acidi non ossidanti la trasformano in metallo ed in protossido.

Il signor Berzelius, che ha parlato pel primo dell'esistenza di quest'ossido, lo ottiene col servirsi di un pezzo d'antimonio come polo positivo di una pila adoperata a decomporre l'acqua; se ne staccano dei fiocchi grigi che non sarebbero altro che questo sub-ossido.

Sembra, almeno per ciò che riguarda il sub-ossido preparato coll'azione lenta dell'aria, che la formazione di questa specie di composti dipenda da un effetto puramente fisico. Quando un metallo si ossida all'aria, evvi un'epoca in cui la presenza dell'ossido favorisce l'ossidazione formando un elemento della pila. Almeno questa è un'opinione ammessa generalmente. Sarebbe possibile che il miscuglio di un ossido col metallo a dosi coevorienti, facesse nascere un effetto ioverso. Si associno in dosi tali che possa risultare una neutralizzazione perfetta delle loro elettricità rispettive, ed allora il miscuglio si comporterà come un corpo assolutamente indifferente. Se io non mi inganno, questa sarebbe per tutti i metalli capaci di formare dei sub-ossidi permanenti all'aria, la causa per la quale la loro ossidazione si ferma prima che tutto il metallo si sia ossidato.

Ben inteso che se lo stato di equilibrio elettrico che si è stabilito, viene ad essere alterato dal calore o da qualunque altra causa, l'ossidazione potrà propagarsi in tutta la massa e divenire completa.

Protossido d'antimonio.

2047. Il protossido d'antimonio è bianco perlaceo, fusibile a rosso, assai volatile, e si depone io aghi cristallini sui corpi freddi: si forma, ma impuro e misto sempre con acido antimonioso, colla calcinazione dell'antimonio in contatto coll'aria. Si è ancora quest'ossido che si produce col riscaldare un miscuglio di un eccesso d'antimonio e d'acido antimonioso in vasi chiusi.

Il protossido d'antimonio è quasi tanto fusibile quanto gli ossidi di piombo e di bismuto. Col raffreddamento si rappiglia in una massa di color grigio di seta formato di lunghi e belli aghi che hanno uno splendor metallico.

Quando il protossido d'antimonio non ha molta coesione, e facile di convertirlo in acido antimonioso con una leggera arrostitura od anche col metterlo in un vaso ed accendendo la massa in un punto. Essa continua ad abbruciare come l'èsa.

Si ottiene il protossido d'antimonio con diversi processi. Il più notevole è quello con cui si ottiene il protossido cristallizzato per sublimazione, vale a dire i *fiori argentini d'antimonio*, la *neve d'antimonio* degli antichi chimici. Questa è un'operazione lunga e penosa. Si pone dell'antimonio nel fondo di un grande crociuolo. Al di sopra ed a qualche distanza, si dispone un coperchio che ha un foro, e che non ha altro scopo che di diminuire la capacità del crociuolo. Finalmente si chiude il crociuolo con un coperchio ordinario. Si riscalda fortemente la parte del crociuolo in cui si trova l'antimonio. A capo di qualche tempo, si lascia raffreddare l'apparato, si levano i coperchi e si trova la superficie del metallo tappezzata di cristalli di protossido. Una libbra d'antimonio ne fornisce al più due o tre grossi, ma reiterando l'operazione, diviene più produttiva e dopo tre o quattro fusioni, ciascuna di esse ne dà quattro o cinque grossi.

Si riesce meglio col sostituire al metallo un miscuglio di metallo e di protossido od anche di protossido puro. Questa è una semplice sublimazione.

Il protossido d'antimonio trovasi in natura in uno stato analogo ai fiori argentini. Ne fu trovato a Przibram in Boemia: si presenta in cristalli bianchi, splendidi, voluminosi. Incontrasi pure, ma più di rado, coll'ossizolfuro d'antimonio.

Preparato in via umida, il protossido d'antimonio è bianco, assai voluminoso. Non contiene però acqua combinata. La potassa si combina tosto con esso e forma una combinazione con eccesso di base che è solubile, ed una combinazione insolubile, che è neutra. La soda e l'ammoniaca si comportano nella stessa maniera.

2048. Si può ottenere l'ossido d'antimonio assai diviso e nello stato conveniente a questa specie di reazioni, col mezzo dell'acido nitrico. Basta lavare il prodotto che risulta dalla sua azione sull'antimonio, sino a che le lavature non arrossano più la carta di tornasole. Si ottiene più d'ordinario sotto questa forma, col decomporre al principio il cloruro d'antimonio coll'acqua. L'ossicloruro o la polvere d'Algarotto che si precipita in polvere bianca, viene decomposta dal canto suo da un carbonato alcalino. L'acido carbonico si sviluppa, tutto il cloro si unisce coll'alcali e rimane del protossido molto diviso.

Si può preparare più economicamente questo protossido coi due processi seguenti. Si pulverizza dell' antimonio , e si mette in un largo vaso ; riscaldandolo dolcemente in contatto coll' aria per ossidarlo. Quando la sua ossidazione è di già molto avanzata , prende fuoco ad un tratto e l' ignizione si propaga in tutta la massa. Questo è il protossido formato che si converte in acido antimonioso. Siccome rimane ancora del metallo non intaccato , così si mettono tutte le sostanze in un crociuolo e si riscaldano sino al punto della fusione. L' acido antimonioso viene ridotto allo stato di protossido con un metallo in eccesso. Si ottiene dunque una massa di protossido fuso ed un bottone di metallo.

In luogo di arrostitire il metallo si può arrostitire lo zolfo stesso , ma l' operazione è più difficile. La sostanza si abbrucia con una fiamma azzurrognola ed entra facilmente in fusione. Bisogna lasciarla raffreddare , quando si verifica questo accidente , e pulverizzarla di nuovo. Dopo qualche tempo , l' arrostitura diviene più facile , essendo la materia divenuta meno fusibile in conseguenza della formazione del protossido. A misura che l' arrostitura procede avanti , si forma dell' acido antimonioso. Per isbarazzarsene , si fa fondere la sostanza con cinque o sei per cento di zolfo d' antimonio. Lo zolfo di quest' ultimo abbrucia a spese dell' ossigeno dell' acido antimonioso e lo riconduce allo stato di protossido. È più sicuro per ottenere questa riduzione di adoperare un miscuglio d' antimonio e di zolfo d' antimonio. Si mette allora un eccesso d' antimonio che si ritrova ed una quantità di zolfo insufficiente. Si evita in tal modo la combinazione dello zolfo e del protossido che potrebbe formarsi.

Il protossido d' antimonio contiene

2 at. antimonio	1612,9	84,32
3 at. ossigeno	300,0	15,68
	1912,9	100,00

Acido antimonioso.

2049. L' acido antimonioso è bianco , infusibile , fisso , indecomponibile col calore solo. È ricondotto dall' antimonio allo stato di protossido. Il suo idrato è bianco , arrossa la tintura di tornasole ; è insolubile nell' acqua e negli acidi eccetto che nell' acido idroclorico concentrato. Si combina bene colle basi.

L'acido antimonioso si prepara col trattare l'antimonio coll'acido nitrico. Se si lava il precipitato, si ottiene l'acido antimonioso idrato che contiene 5,26 per 100 d'acqua. Riscaldandolo a rosso, lo si ottiene secco.

Per questi caratteri si può sempre riconoscere l'acido antimonioso, ma bisogna porsi in guardia contro le variazioni dovute alla presenza del protossido nel prodotto ottenuto coll'acido nitrico.

Secondo Proust, questo prodotto non entra in fusione quando è riscaldato a rosso. Si volatilizza però e tappezza la volta delle storte di cristalli bianchi in agghi. Formasi anche oelle parti della massa che sono rimaste polverose dei gruppi di cristalli che hanno la forma e lo splendore dei fiori d'antimonio.

L'acqua non li discioglie, l'acido nitrico li discioglie un poco, l'acido idroclorico assai meglio, ma ancora in piccola quantità. Una dose di acido idroclorico capace di disciogliere cento parti di ossido d'antimonio, non discioglie di più di 33 parti di acido antimonioso. L'acqua lo precipita pure da questa soluzione, non già allo stato di ossicloruro. L'evaporazione fa ricomparire l'acido antimonioso e spesso si cristallizza allora in belli agghi bianchi, fini, perlacei.

Queste osservazioni di Proust sono così precise e si difficilmente applicabili tanto all'acido antimonioso, quanto al protossido d'antimonio, che deve presumersi che l'acido nitrico dia qualche volta origine all'antimonito di antimonio. Non è dunque che in quanto si sia esaurita l'azione dell'acido nitrico sulla sostanza che si può contare sulla formazione dell'acido antimonioso assai puro.

Questo contiene

1 at. antimonio	806,4	80,13
2 at. ossigeno	200,0	19,87
	1006,4	100,00

Acido antimonico.

2050. L'acido antimonico puro è di color giallo chiaro; si combina coll'acqua e dà un idrato bianco; viene decomposto dal calore in acido antimonioso ed in ossigeno. Non si discioglie che nell'acido idroclorico concentrato e si combina colle basi alcaline pure, per via umida. Ma non decompone i carbonati alcalini che a temperatura rossa.

Gmelin osserva che se si aggiunge un poco di acqua ad una soluzione d'acido antimonico nell'acido idroclorico, si forma tosto un precipitato bianco di acido antimonico idrato, mentre coll'aggiunta celere di una grande quantità d'acqua, non si produce alcun precipitato.

L'acido antimonico contiene

2 at. antimonio	1612,9	76,34
5 at. ossigeno	500,0	23,66
	2112,9	100,00

L'acido antimonico idrato si ottiene col trattare l'antimonio coll'acqua regia. Si evapora per espellere l'eccesso di acido avendo cura di aggiungere di tempo in tempo un poco di acido nitrico e si stempera il residuo nell'acqua. L'acido antimonico si separa in polvere bianca, che si lava con diligenza. Questo idrato perde al principio la sua acqua col calore; lascia in seguito sviluppare a calor rosso una parte del suo ossigeno e si converte in acido antimonioso. Questo idrato contiene

1 at. acido antimonico	2112,8	95
2 at. acqua	112,5	5
	2225,3	100

Si può ottenere più facilmente l'acido antimonico col decomporre l'antimoniato di potassa col mezzo dell'acido nitrico. Formasi del nitrato di potassa che si separa colle lavature e rimane dell'acido antimonico idrato.

Per ottenere l'acido antimonico secco, bisogna sottoporre questo idrato all'azione di un calor dolce sino a che non si sviluppa più acqua.

L'acido antimonico era noto agli antichi chimici sotto il nome di *bezoard minerale*. Lo ottenevano col riscaldare il protocloruro d'antimonio coll'acido nitrico, sino a che quest'ultimo non facesse più scorgere alcuna azione. La sostanza lavata ed asciugata veniva adoperata in medicina per promuovere la traspirazione.

Protocloruro d'antimonio.

2051. Il proto-cloruro era noto altre volte sotto il nome di *burro d'antimonio*, a causa della sua consistenza. È bianco e capace di cristallizzarsi in prismi tetraedri; è

fusibilissimo e assai volatile. Esposto all'aria, cade in deliquescenza, attirando a poco a poco la sua umidità. Ma quando viene posto rapidamente in contatto coll'acqua in quantità sufficiente, essa si decompone, e si forma un ossicloruro che si precipita e che si conosce col nome di polvere d'Algaroth. Si forma dell'acido idroclorico contemporaneamente all'ossicloruro; di cui una parte rimane in soluzione nell'acqua col mezzo di quest'acido. Se l'acqua di cui si fa uso tiene in soluzione dell'acido tarttrico, la decomposizione non ha luogo ed il cloruro d'antimonio, se ne viene decomposto, dà origine a del protossido che rimane disciolto nell'acido tarttrico.

Il cloruro d'antimonio si scioglie nell'acido idroclorico. Si ottiene in tal modo un idroclorato di cloruro che l'acqua non può decomporre così facilmente quanto il cloruro stesso. Ciò non ostante, se a misura che si aggiunge dell'acqua, non si aggiungesse dell'acido idroclorico, vi accadrebbe decomposizione. L'azione dell'acido e quella dell'acqua si fanno dunque equilibrio.

Gli antichi chimici davano il nome di *burro d'antimonio liquido* alla soluzione del cloruro di antimonio nell'acido idroclorico.

Il cloruro d'antimonio è composto di

1 at. antimonio	806,4	54,85
3 at. cloro	663,9	45,15
	1470,3	100,00

Il burro d'antimonio e specialmente il burro liquido è adoperato in medicina come caustico. Esso esercita in fatti, sulla pelle e sulle carni un'azione viva che lo rende particolarmente utile nei casi di morsicatura di cani arrabbiati, ed in generale per quella degli animali velenosi.

Nelle arti, il cloruro d'antimonio si adopera per bruciare i metalli. Gli armaioli se ne servono spesso per dare alle canne da schioppo la tinta di bronzo. Questo effetto dipende senza dubbio dalla decomposizione che il ferro fa subire al cloruro di antimonio e dalla precipitazione dell'antimonio in istrati sottili sulla superficie del ferro.

205a. Si otteneva altre volte il cloruro d'antimonio col mezzo dell'antimonio e del sublimato corrosivo. Questo processo è ancora quello che riesce meglio. Si prendono aedici parti di sublimato corrosivo e sei parti di antimonio, entrambi polverizzati. Si mescolano esattamente le due sostanze, avendo la precauzione di inumidire un poco

il sublimato corrosivo nel polverizzarlo, onde non si disperda della polvere.

Fatto il miscuglio, si introduce in una storta asciutissima, e si pone la storta in un fornello, adattando al suo collo un recipiente di vetro.

Si riscalda lentamente la storta, indi si aumenta a poco a poco il calore sino a che la reazione tra il sublimato corrosivo e l'antimonio abbia luogo; essa dà origine ad un sviluppamento di calore molto forte che si manifesta colla produzione di abbondanti vapori, i quali trasportano seco qualche volta una parte del miscuglio. Il prodotto, se non si cangiasse il recipiente, troverebbesi quindi impuro. Per evitare questo inconveniente, si aspetta che la reazione sia cessata, e si cambia il pallone di vetro, tosto che la distillazione procede regolarmente. Per concepire ciò che accade, basta distinguere i due periodi dell'operazione, vale a dire la produzione del cloruro e la sua separazione dagli altri prodotti. In fatti l'antimonio decompone il cloruro di mercurio tosto che la temperatura è abbastanza elevata e si produce del cloruro d'antimonio, del protocloruro di mercurio e del mercurio libero, o piuttosto un'amalgama d'antimonio poichè vi è un eccesso di questo metallo. La reazione si effettua con calore. Quando è terminata, la produzione dei vapori cessa, ed allora bisogna separare il cloruro d'antimonio colla distillazione, e a questo effetto bisogna mantenere il calore sino a che si vede colare il liquido, avendo anche cura di aumentarlo a misura che le gocce si rallentano. Se l'operazione venisse condotta con lentezza, il burro d'antimonio si condenserebbe nel collo stesso della storta. Quando si manifesta questo inconveniente, si lascia cadere il fuoco sino a che vi si abbia posto rimedio. Si rende liquida in tal caso la parte del cloruro che ingorga il collo, facendo girare un carbone ardente attorno al collo della storta, e si rianima il fuoco allorchè i vapori possono trovar libero il passaggio.

Terminata l'operazione si riscalda lentamente il recipiente per fondere il cloruro, si versa in una capsula di porcellana, che si ricopre con una lastra di vetro per garantire la sostanza del contatto dell'aria. Quando il cloruro è raffreddato e consolidato viene rotto in pezzi e si rinchiude in un fiasco smerigliato applicando del segno al turaccino.

an53. Altre volte adoperavasi spesso per questa operazione lo zolfuro d'antimonio in luogo dell'antimonio. In questo caso si produce del proto-cloruro di antimonio e

del cinabro; colla distillazione il protocloruro si sviluppa e rimane il cinabro. Se il miscuglio contiene un eccesso di zolfuro d'antimonio, questo rimane indietro col cinabro. Quando si è fatto uso, al contrario di un eccesso di sublimato corrosivo, si produce del proto-cloruro di mercurio.

Bisognerebbe adoperare dodici parti di zolfuro d'antimonio e diciassette di sublimato corrosivo, ma non se ne mettono che sedici di quest'ultimo all'oggetto di avere un tenue eccesso di zolfuro di antimonio. L'operazione deve essere diretta come nel caso precedente, e colle stesse precauzioni. Accade più di raro che il cloruro d'antimonio che ne risulta sia puro, per cui occorre di distillarlo una seconda volta. Gli antichi chimici davano il nome di *cinabro d'antimonio* al residuo di questa operazione.

2054. Il signor Robiquet ha esaminato diligentemente un processo meno costoso usato in qualche manifattura. Esso è fondato sull'azione reciproca dell'acqua regia e dell'antimonio. Si produce del proto-cloruro d'antimonio che rimane disciolto nell'eccesso d'acido. Colla evaporazione si separa quest'ultimo, e si sottopone in seguito il residuo alla distillazione.

L'acqua regia deve essere formata di tre parti di acido idroclorico sopra una di acido nitrico. Si mescolano questi due acidi in un matraccio. Si mette il vaso che contiene il miscuglio in una terrina di gres; e si colloca il tutto sotto la cappa di un cammino, che conduca via i vapori. Si proietta a poco a poco l'antimonio nel matraccio; è essenziale che l'azione non sia nè troppo viva nè troppo lenta. Troppo viva, darebbe origine a del percloruro e per conseguenza a dell'acido antimonico. Troppo lenta, verrebbe un punto in cui l'acido non avrebbe più abbastanza energia, ed allora la soluzione non avrebbe più luogo od almeno bisognerebbe riscaldare per determinarla. Quando al contrario si mantiene elevata la temperatura del miscuglio con aggiunte ripetute di metallo, il cloro si astura compiutamente. Bisogna aver cura di mantenervi un eccesso di metallo e di agitare spesso verso la fine dell'operazione. Terminata l'effervescenza, si lascia deporre l'eccesso di metallo e si decanta il liquido in una storta tubulata. Si colloca questa storta in un bagno di sabbia, vi si adatta un recipiente tubulato e si distilla, sino a che si producono dei sussulti. Si dà fine allora all'operazione, si lascia raffreddare, e si ottura la storta. Col raffreddamento si producono molte piccole pagliette cristalline che constano di cloruro di pionio, procedenti dal

piombo contenuto nell'antimonio. Si separano per decantazione; si termina la concentrazione entro piccole storte avendo cura di osservare il momento in cui il cloruro di antimonio giunge abbastanza puro per rappigliarsi nel recipiente. Si cangia allora questo recipiente e si distilla. Si ottiene quasi sempre un residuo grigiastro, il quale costituisce la polvere d'Algaroth mista con un poco d'arsenico quando l'antimonio ne contiene.

Ossicloruro d'antimonio.

2055. Algaroth od Algaroth medico e chimico, aveva posto in uso altre volte questo ossicloruro per determinare il vomito. È ancora noto sotto il nome di polvere d'Algaroth. Ottenevasi col trattare una parte di protocloruro con otto parti di acqua. Il liquore gettato sopra un filtro vi lasciava l'ossicloruro; passava dal filtro dell'acqua acidissima che veniva adoperata in medicina sotto il nome di *spirito di vetriolo dei filosofi*.

La polvere d'Algaroth al momento della sua precipitazione è bianca, ontuosa, *grumellosa*, e rassomiglia al latte rappreso. Col riposo, cangia d'aspetto, si raccoglie, diviene grigiastrea e polverosa. È insolubile nell'acqua che potrebbe alterare la sua composizione, se venisse adoperata bollente, e se le lavature venissero molto prolungate. La polvere d'Algaroth è fusibile; essa si rappiglia col raffreddamento in una massa lattiginosa e cristallina.

Consta di

Cloruro d'antimonio . . .	82
Ossido d'antimonio . . .	18
	100

Percloruro d'antimonio.

2056. Il percloruro d'antimonio corrisponde all'acido antimoniico. Si ottiene col far passare del cloro secco sull'antimonio riscaldato a rosso. Questo metallo abbrucia vivamente spargendo scintille. Formasi un liquore assai volatile che è il percloruro d'antimonio. Rassomiglia al percloruro di stagno o liquore fumante di Libavio. L'acqua lo decompone in acido antimoniico ed in acido idroclorico, ciò che basta per determinare la sua composizione.

Il percloruro d'antimonio non ha colore od è leggermente giallastro. Questo colore non sembra dovuto alla

presenza del cloruro di ferro, poichè quando si adopera dell'antimonio contenente del ferro, il cloruro di ferro rimane in sospensione nel percloruro d'antimonio e non vi si scioglie.

Il percloruro d'antimonio esposto all'aria, ne attrae a poco a poco l'umidità; e si trasforma in una massa cristallina che è un idrato di questo cloruro. Con una maggior quantità d'acqua, si sviluppa molto calore ed il liquore diviene lattiginoso, per la formazione dell'acido antimonico idrato che si depone.

Il proto-cloruro d'antimonio è stato scoperto ed analizzato dal signor E. Rose; esso contiene.

1 at. antimonio	806,4	42,15
5 at. cloro	1106,5	57,85
	1912,9	100,00

Bromuro d'antimonio.

2057. L'antimonio è stato posto in contatto col bromo dal signor Serullas. L'antimonio si fonde, abbrucia, si agita e ritoroa alla superficie del bromo sotto forma di un globetto incandescente.

Per preparare il bromuro d'antimonio si introduce il bromo in una piccola storta od in una campana ricurva di vetro, e vi si versa a poco a poco dell'antimonio in polvere sioo a che non accada più infiammazione, e si distilla adattandovi un recipiente; il collo della storta deve essere mantenuto abbastanza caldo per impedire il consolidamento del prodotto nel passaggio.

Il bromuro d'antimonio si fonde presso a poco a 94. Bolle a 270. È privo di colore e si cristallizza in aghi; attrae l'umidità quando sia esposto all'aria; si decompone rapidamente in contatto dell'acqua, formando un ossibromuro e dell'acido idro-bromico puro se la quantità d'acqua è sufficiente. Nel caso contrario quest'acido ritiene un poco d'ossido d'antimonio.

Il bromuro d'antimonio corrisponde come si vede al proto-cloruro. Possiede una composizione analoga e contiene

1 at. antimonio	806	35,4
3 at. bromo	1467	64,6
	2273	100,0

Ioduro d'antimonio.

Col sussidio del calore, lo iodo può unirsi coll'antimonio e dar origine ad un ioduro di color rosso carico. Posto in contatto coll'acqua, questa lo decompone e si trasforma da prima in ossi-ioduro ed in acido idriodico, ma ben tosto la reazione diviene più completa e si ottiene dell'acido idriodico e del protoossido. Ne risulta che se si fa bollire dell'acqua, dello iodo e dell'antimonio, si può ottenere una soluzione d'acido idriodico ed un residuo di protoossido d'antimonio.

Proto-zolfuro d'antimonio.

2058. Il protozolfuro d'antimonio è di tutti i minerali di questo metallo il più abbondante; incontrasi in grandi masse in natura, e si ricorre sempre alla escavazione di esso per ottenere l'antimonio metallico. Il proto-zolfuro ottenuto artificialmente è di eguale composizione dello zolfuro naturale, ma offre diversi aspetti secondo il metodo con cui fu ottenuto. Preparato in via secca è grigio, metallico, assai lamelloso. Preparato in via umida, è in polvere rossa o bruna.

Lo zolfuro d'antimonio nativo si presenta sempre sotto forma di aghi primastici più o meno voluminosi. Essi possiedono lo splendor metallico al maggior grado. Si polverizzano facilmente e si ottiene una polvere grigia nerastra. La densità di questo zolfuro varia tra 4,1 e 4,5. Trovavi spesso accompagnato da una piccola quantità di oro. La matrice ordinaria di questo minerale è il quarzo, lo zolfato di barite ed il carbonato di calce.

Per depurarlo si approfitta della sua fusibilità che è grandissima. Si riscalda il minerale e si raccoglie lo zolfuro che scola. Questa operazione verrà descritta più minutamente quando si parlerà dell'estrazione dell'antimonio. Gli antichi chimici, eseguendo questa fusione nelle storte, raccoglievano sotto il nome di *aceto d'antimonio*, una piccola quantità d'acqua che si sviluppa dalla massa e che si impregna d'acido zolforico o di acido zolforoso formato dall'aria degli apparati.

Questo zolfuro è fusibilissimo, un poco volatile in una corrente di gas. Viene decomposto dal carbone; si forma allora dello zolfuro di carbonio che si volatilizza con un poco di zolfuro d'antimonio.

Viene ridotto completamente dall'idrogeno. Molti metalli,

e principalmente il ferro possono spogliarlo dello zolfo. Il cloro lo decompone a calor rosso, e si forma del protocloruro d'antimonio e del cloruro di zolfo.

Lo zolfuro d'antimonio è più intaccabile dagli acidi dell'antimonio metallico; l'acido idroclorico ne sviluppa dell'idrogeno zolfurato puro e ne opera la soluzione completa. L'acido nitrico lo converte in zolfato d'antimonio. L'acqua regia lo intacca vivamente e dà origine a del cloruro d'antimonio e a dello zolfo. Quando l'acqua regia contiene un eccesso d'acido nitrico, si forma anche dello zolfato di antimonio e dell'acido antimonico. Questo miscuglio variabile di zolfo, di zolfato d'antimonio, e d'acido antimonico portava il nome di *magistero d'antimonio*.

L'ossido d'antimonio e lo zolfuro non reagiscono l'uno sull'altro. Si combinano insieme e formano dei composti più o meno rossastri. Questi ossizolfuri hanno delle tinte assai variate nel commercio. Si fondono coi silicati e coloriscono i vetri. L'arrostitura li decompone completamente; l'acido idroclorico discioglie a freddo la maggior parte dell'ossido che contengono ed una parte dello zolfuro.

Lo zolfuro d'antimonio contiene

2 at. antimonio	1612,8	72,77
3 at. zolfo	603,3	27,23
	2216,1	100,00

Deuto-zolfuro d'antimonio.

2059. Evvi un deuto-zolfuro corrispondente all'acido antimonioso. Rassomiglia al kermes, ma è di un colore più chiaro. La sua tinta è sempre ranciata. Non si può apparrecchiarlo per via secca, perchè si decompone al fuoco, trasformandosi in zolfo ed in protozolfuro. Si ottiene col decomporre l'antimonito di potassa coll'idrogeno zolfurato, o piuttosto l'acido antimonioso stesso con questo gas. Si discioglie dunque l'antimonio nell'acqua regia e si evapora a secco. Si riscalda il residuo a rosso per decomporre l'acido antimonico, indi si fonde la materia colla potassa caustica, che combinandosi coll'acido antimonioso vi dà la proprietà di disciogliersi negli acidi. Si discioglie il tutto nell'acido idroclorico diluito con acqua e si dirige una corrente d'idrogeno zolfurato nel liquore. Il deuto-zolfuro si depon.

È formato di

1 at. antimonio	806,4	66,7
2 at. zolfo	402,2	33,3
	1208,6	100,0

Perzolfuro d'antimonio.

2060. Il perzolfuro d'antimonio si prepara col decomporre il percloruro d'antimonio coll'acqua carica d'acido tartarico e trattando il liquore coll'idrogeno zolfurato. Il precipitato non differisce dal kermes che per la tinta che è più pallida, ed è di un giallo ranciato. Questo perzolfuro si decompone facilmente col calore, abbandonando al principio dell'acqua igrometica. Si sviluppa in seguito dello zolfo e rimane del protozolfuro.

Il perzolfuro d'antimonio contiene

2 at. antimonio	1612,9	61,6
5 at. zolfo	1005,5	38,4
	2618,4	100,0

Ossizolfuri d'antimonio.

2061. Si conoscono dei composti assai varii di questo genere. Il vetro d'antimonio, il rubino, il *crocus metallorum*, il *fegato d'antimonio*, il kermes stesso sembrano tutti formati di ossido e di zolfuro d'antimonio.

Questi ossizolfuri sono fusibili. Sono decomposti dall'arrostitura e passano allo stato di acido antimonioso; si sviluppa del gas zolforoso. Sono egualmente decomposti dallo zolfo che li converte in zolfuro d'antimonio; si forma ancora del gas zolforoso.

Gli acidi li decompongono e disciolgono il protossido d'antimonio. Gli acidi organici stessi possono spesso produrre questo effetto.

2062. *Vetro d'antimonio.* Quando si fa fondere in un crociuolo del protossido d'antimonio prodotto dall'arrostitura dello zolfuro, si ottiene un vetro giallo intenso e color di rubino debole. Questo è il vetro di antimonio.

Il vetro d'antimonio intacca sempre i crociuoli; e quindi contiene un poco di silice, d'allumina e d'ossido di ferro.

Gli antichi chimici preparavano il vetro d'antimonio con diversi processi facili a concepirsi. Ecco quello usato

comunemente. Dopo di avere arrostito lo zolfuro d'antimonio, viene esso riscaldato sino alla fusione. L'arrostitura incompleta avendovi lasciato dello zolfo, si forma del gas zolfoso a spese dell'acido antimonioso che si trova ricondotto allo stato di protossido. Si è quest'ultimo che costituisce il vetro d'antimonio colla sua unione colla silice e collo zolfuro non alterato. La sostanza non acquista duque lo stato vitreo nei primi momenti della fusione, e non lo assume che alla lunga; poichè la vetrificazione si effettua a spese del crociuolo e colla trasformazione del protossido in silicato. Il silicato e l'ossizolfuro si mescolano insieme in tutte le proporzioni.

Il vetro d'antimonio sottoposto all'azione dell'acido idroclorico, fornisce una soluzione di protocloruro ed un residuo più o meno abbondante di zolfuro d'antimonio di color ranciato; ma questo residuo non tarda a scomparire; si sviluppa dell'idrogeno zolfurato. Facendo evaporare il liquore e trattandolo con acqua carica di acido idroclorico, tutto il cloruro d'antimonio si scioglie e rimangono d'ordinario otto o dieci centesimi di silice ed anche qualche volta dodici centesimi. Il vetro d'antimonio del commercio contiene dunque molto silicato.

Il signor Soabeiran vi ha ritrovato

Protossido d'antimonio.	91,5
Silice.	4,5
Perossido di ferro	3,2
Zolfuro d'antimonio.	1,9

101,1

Il vetro d'antimonio non è dunque a propriamente parlare un ossizolfuro, ma ha una relazione così intima coi composti seguenti che noi abbiamo creduto di dover qui collocarlo.

2063. *Rubino*. Si dà questo nome ad un vetro d'antimonio più ricco in zolfuro.

Sedici parti di protossido d'antimonio ed una di zolfo forniscono un rubino trasparente di color rubino.

Dodici parti di protossido d'antimonio ed una di zolfo danno un rubino opaco, saognigno e vetroso. Con un ottavo od anche un sedicesimo di zolfo, si hanno ancora dei rubini ben fusi, ma di color più carico.

Tutte queste reazioni hanno luogo nello stesso modo.

Una parte dell'ossido si decompone, forma del gas zolfoso e dello zolfuro d'antimonio che si unisce all'ossido

non alterato. I rubini contengono sei od otto atomi di protossido sopra un atomo di zolfuro. Si può formarli direttamente.

2064. *Crocus metallorum*. Lo zafrano de' metalli contiene ancora una maggior quantità di zolfuro. Con due o tre atomi di protossido sopra uno di zolfuro, si ottiene una sostanza opaca, vetrosa, di colore rosso cupo che è il crocus.

Quando si tratta lo zolfuro d'antimonio colla metà del suo peso di nitro, si forma un ossizolfuro d'antimonio che lavato ed essiccato all'ombra costituisce il crocus degli antichi chimici.

2065. *Fegato d'antimonio*. Si è col fondere lo zolfuro colla metà del suo peso di nitro, e separando le scorie ma senza lavare la sostanza, che gli antichi chimici preparavano il fegato d'antimonio.

Si sono designati spesso sotto questo nome dei composti di zolfuro e di protossido più carichi di zolfuro dei rubini. Uno o due atomi di zolfuro sopra un atomo di protossido, danno colla fusione quest'ossido d'antimonio. Ma è evidente che quello che si prepara col mezzo del nitro, contiene diverse sostanze mescolate che debbono avere un'azione medicinale energica.

Si adopera il fegato d'antimonio nella medicina veterinaria.

2066. *Kermes nativo*. Si è designato col nome di kermes minerale nativo, un minerale d'antimonio di un bel colore *mordorée*. Si presenta in cristalli capillari, opachi e di uno splendore di seta. La sua densità è di 4,09. Secondo le analisi di Klaproth e di E. Rose, questo è un vero ossizolfuro anidro. Contiene

2 at. zolfuro d'antimonio	69,9
1 at. ossido d'antimonio	30,1
	100,0

Kermes minerale e zolfo dorato d'antimonio.

2067. Il kermes è una preparazione d'antimonio che è stato altre volte in gran voga. Nel 1720 il processo col quale veniva preparato fu comperato dal governo francese da un chirurgo chiamato la Ligerie. Questi però non era l'inventore del kermes e non aveva nemmeno pretensione alcuna sugli effetti quasi miracolosi che se ne erano ottenuti nelle pleurisie.

Il kermes è stato realmente scoperto da Glaubero; ma questo chimico ne descrisse la preparazione in termini così enigmatici che venne compreso da pochi. Uno dei suoi allievi la fece conoscere al signor de Chastenay, luogotenente del re a Landau; questi la comunicò al chirurgo la Ligerie, e quest'ultimo lo trasmise al frate Simon certosino. Nel 1714 questo monaco ne fece la prova sopra uno de' frati del suo convento, la cui guastione fece assai rumore. Ecco l'origine della denominazione di *polvere dei certosini* stata data al kermes, e della voga di questo rimedio stato sino allora ignorato.

Confrontando la polvere dei certosini, con un prodotto descritto da Lémery nel suo trattato sull'antimonio, si scoperse tosto la loro identità, e non si tardò a prepararne, dietro il metodo di Lémery, che aveva realmente scoperto il kermes e che ne aveva descritta la preparazione più chiaramente di Glaubero. Si fu dunque soltanto per regolarizzare la fabbricazione del kermes, e per togliere ogni incertezza a questo riguardo, che il governo acquistò il processo di la Ligerie.

2068. Il processo di Glaubero merita di essere indicato. Faceva bollire una soluzione di carbonato di potassa collo zolfuro d'antimonio. Il liquore veniva posto in contatto coll'alcool che si caricava della soluzione di kermes. Il carbonato di potassa in eccesso e l'acqua formava un liquore pesante; l'alcool, lo zolfuro di potassio ed il kermes disciolto con quest'ultimo formavano un liquore più leggero. Si separava il liquore alcoolico e si distillava. Il kermes deposto durante la distillazione veniva depurato con lavature.

Lémery aveva descritto questa preparazione in un modo più semplice. Metteva in digestione per ventiquattr'ore, una soluzione di carbonato di potassa sullo zolfuro d'antimonio. A capo di questo tempo, faceva bollire il miscuglio per due ore; lo filtrava e lasciava raffreddare il liquore in una terrina. Il kermes vi si deponava in abbondanza. Questo è il processo che si segue ancora in oggi.

Il kermes ha fermato dopo di quest'epoca l'attenzione di molti chimici, e ciò non ostante la sua natura presenta ancora qualche cosa di problematico. Noi descriveremo quindi i diversi metodi di preparazione e faremo conoscere nello stesso tempo i risultamenti ottenuti dai chimici.

2069. *Kermes coi carbonati alcalini.* Di tutti i processi coi quali si prepara il kermes, questo è il meno economico, ma è quello che dà il più bel prodotto. È dovuto a Cluzel.

Si prende una parte di zolfuro d'antimonio, vepiti o venticinque parti d'acqua. Si fa bollire il tutto per una mezz'ora, si filtra e si lascia raffreddare il liquore entro terrine coperte. Il kermes vi si depone. Si raccoglie sopra un filtro, si lava con acqua bollita e si fa essiccare all'ombra ad una temperatura che deve innalzarsi al più a 25 o 30.°

Il kermes così preparato è in polvere di color rosso porpora di un aspetto splendente al sole, d'apparenza cristallina molto veluttata e leggerissimo. Per conservarlo bisogna garantirlo diligentemente dalla luce, poichè acquista ben tosto una tinta bianca giallastra ed un aspetto farinoso nelle parti che sono esposte alla sua azione.

Il signor Henry figlio ha ritrovato coll'analisi che questo kermes era composto di

Proto-zolfuro d' antimonio	62,5	=	2 at.	63,2
Protossido d' antimonio	27,4	=	1 at.	27,2
Acqua e perdita	10,1	=	12 at.	9,6
	100,0			100,0

Questo kermes contiene inoltre una traccia di soda che il signor Henry non ha determinata. Questo però come si vedrà, è il puoto della difficoltà.

2070. Sembra che in questa operazione, la maggior parte del carbonato di soda rimanga senza azione. Quella che agisce cede il suo acido carbonico ad una parte del carbonato in eccesso, che si trova in tal modo convertito in sesqui-carbonato di soda. Noi abbiamo dunque da esaminare che cosa addivenga della soda e dello zolfuro d'antimonio.

Si sa che la soda passa allo stato di zolfuro di sodio e che la parte di antimonio che ha perduto il suo zolfo forma del protossido d'antimonio. Lo zolfuro di soda col sussidio del calore, discioglie una parte dello zolfuro di sodio in eccesso. Il protossido d'antimonio si scioglie esso medesimo nel carbonato di soda. Lasciando raffreddare il liquore, il protossido d'antimonio e lo zolfuro d'antimonio si depongono in parte. Si è questo composto o questo miscuglio che costituisce il kermes.

L'acqua madre del kermes contiene l'eccesso di carbonato di soda, il sesqui-carbonato di soda, lo zolfuro di sodio e la quantità di zolfuro d'antimonio che questo può disciogliere a freddo. Aggiungendovi un acido ed anche l'acido carbonico, si decompone lo zolfuro di sodio. Vi è

dunque sviluppo di gas idrogeno zolfurato. Lo zolfuro d'antimonio non essendo più ritenuto in soluzione si precipita sotto forma di una polvere ranciata che acquista una tinta violetta coll'essiccazione. Questa costituisce un proto-zolfuro puro. Se l'acqua madre rimanesse lungo tempo esposta al contatto dell'aria, essa ne assorbirebbe l'ossigeno e lo zolfuro di sodio si convertirebbe in polizolfuro. Coll'azione di un acido, si svilupperebbe ancora dell'idrogeno zolfurato, ma l'eccesso di zolfo unendosi al protozolfuro d'antimonio lo convertirebbe in deuto-zolfuro od in perzolfuro.

Sembra risultare da ciò che il kermes sia un ossizolfuro idrato; ma questa supposizione è ancora soggetta a qualche difficoltà. Bisogna da prima dare poca importanza al rapporto atomico che si osserva tra lo zolfuro ed il protossido, poichè può dipendere semplicemente da ciò che lo zolfuro di sodio formato sia in quantità proporzionale al protossido d'antimonio. È chiaro che lo zolfuro d'antimonio disciolto è in quantità proporzionale allo zolfuro di sodio. Dal che ne segue, che lo zolfuro d'antimonio precipitato ed il protossido d'antimonio che si depone, debbono pure ritrovarsi in un rapporto atomico semplice.

2071. Si sa che il kermes sottoposto a lavature con acqua bollente prolungate a lungo, perde il suo protossido d'antimonio e si converte in zolfuro puro. Non si può spiegare questo risulamento se non coll'admettere che il protossido si è precipitato in combinazione colla soda. Il composto che ne risulterebbe essendo solubile nell'acqua bollente, ed insolubile nell'acqua fredda, si discioglierebbe a caldo, si precipiterebbe a freddo e ciò senza connessione coi fenomeni che concernono lo zolfuro d'antimonio stesso. Ecco il perchè la presenza della soda è tutt'altra che indifferente nella composizione del kermes.

Da tutto questo risulta che questa specie di kermes è un medicamento assai più energico delle varietà di kermes che non contengono protossido d'antimonio. L'azione medicale del kermes dipende anche probabilmente per la maggior parte dalla presenza di questo protossido unito con della soda che vi comunica un poco di solubilità nei liquori caldi.

Si può dunque considerare il vero kermes come un ossizolfuro idrato contenente un poco di soda, oppure come un miscuglio di zolfuro d'antimonio molto diviso ed idrato con una combinazione di protossido d'antimonio e di soda. Queste due supposizioni ne spiegano egualmente bene la natura e le proprietà.

2072. Il kermes è intaccato dagli acidi. Forma dei sali di antimonio e dà origine ad uno sviluppamento d'idrogeno zolfurato. Quando viene sottoposto all'azione dell'acido idroclorico debole, od anche del cremor tartaro, si formano ancora dei sali di protossido d'antimonio, ma allora il protossido preesistente è il solo intaccato. Lo zolfuro non agisce a meno che non si impieghi una grandissima quantità di acido, e non si sostenga a lungo l'ebollizione, anche in questo caso, la parte dello zolfuro intaccata è insignificante.

La potassa caustica agisce vivamente sul kermes e lo converte in una massa gialla, che si cangia tosto ancor essa in protossido d'antimonio ed in acido antimonioso.

Quando si tratta lo zolfuro d'antimonio col carbonato di potassa, si ottengono gli stessi risultamenti. Ma la dose del kermes ottenuto è maggiore, come è maggiore anche la quantità dello zolfuro d'antimonio ritenuto dall'acqua madre. Questo kermes è di un colore men bello. Si adoperano le stesse proporzioni che quando si opera col carbonato di soda.

2073. *Kermes-cogli alcali caustici.* La rassomiglianza dei fenomeni ha spesso fatto confondere i prodotti che risultano dalla reazione degli alcali caustici sopra lo zolfuro d'antimonio con quelli che procedono dall'azione dei carbonati alcalini su questo stesso corpo. È però un poco diversa, ed a dir vero, non dà giammai origine ad un kermes bello al pari di quello ottenuto coi carbonati.

Quando si fa bollire una soluzione assai diluita di potassa caustica sullo zolfuro d'antimonio, si ottiene un residuo grigio giallastro ed un liquore giallo. Il liquore abbandona col raffreddamento una certa quantità di kermes. Esso fornisce in seguito dello zolfo dorato, coll'azione dell'acido idroclorico. Questi fenomeni rassomigliano dunque a quelli che si presentano coi carbonati alcalini.

Il residuo grigio giallastro consta di zolfuro di antimonio non intaccato, di protossido d'antimonio unito colla potassa e finalmente di ossizolfuro d'antimonio.

Il liquore contiene l'eccesso di potassa, di zolfuro di potassio ritenente in soluzione dello zolfuro d'antimonio e di protossido d'antimonio. Siccome si è formato molto zolfuro di potassio, si precipita poco kermes col raffreddamento; spesso anche non se ne precipita affatto. Quando si fa intervenire l'acido idroclorico od anche l'acido carbonico, lo zolfuro di potassio viene decomposto, ciò che mette lo zolfuro d'antimonio in libertà; questo si precipita allo stato d'idrato di colore bruno rosso molto simile

al kermes, ma più appannato, più smunto e meno ricco di colore di lui. L'idrogeno zolfurato nascente decumpono il protossido d'antimonio disciolto e forma una nuova quantità di zolfuro d'antimonio.

Quando il liquore rimane esposto al contatto dell'aria per qualche tempo, il protossido d'antimonio che contiene, si converte in acido antimonioso. Questo dà origine al deuto-zolfuro d'antimonio colla sua reazione sull'idrogeno zolfurato; ciò che produce dello *zolfo dorato d'antimonio*. Una parte di questo prodotto si forma pure, in ragione della trasformazione del mono-zolfuro di potassio in polizolfuro coll'azione che l'aria esercita su di lui.

2074. I prodotti variano molto del resto, colle dosi delle sostanze. Se si adopera troppa potassa, non si produce del kermes. Il residuo consta di una polvere gialla che è un ossizolfuro. Col raffreddamento, il liquore lascia qualche volta deporre una parte della stessa polvere gialla. Non è che in quanto si aggiunga un acido, che se ne precipita uno zolfuro idrato bruno rosso, ed indi dello *zolfo dorato*. Con un grande eccesso di potassa, si avrebbe senza dubbio del protossido d'antimonio e dell'acido antimonioso unito colla potassa, e non si scioglierebbe che dello zolfuro di potassio; lo zolfuro d'antimonio sarebbe interamente decomposto.

La potassa caustica non è dunque opportuna per la preparazione del kermes; almeno bisogna impiegarne tali dosi che lo zolfuro d'antimonio sia in grande eccesso, ed operare con grande quantità d'acqua. D'ordinario si adoperano due parti di zolfuro d'antimonio una parte di potassa caustica e trenta parti d'acqua.

La soda caustica si comporta nello stesso modo.

2075. *Kermes per via secca*. La reazione degli alcali sopra lo zolfuro d'antimonio cangia ancora di natura ad una temperatura elevata. Non è più del protossido d'antimonio che si forma, ma bensì dell'acido antimonioso. Si può supporre anche che il protossido prodotto da prima ad una temperatura bassa, si converta in seguito in acido antimonioso ad un calore più forte. Checchè ne sia, l'azione è sempre caratterizzata dalla riduzione di una parte dell'antimonio allo stato metallico.

Quando si riscalda a rosso in un crociuolo del carbonato di potassa e dello zolfuro d'antimonio, si ottiene un prodotto assai liquido. Raffreddato il crociuolo, vi si ritrova una massa gialla verdastria ed un bottone d'antimonio.

La massa gialla verdastria contiene dello zolfuro di po-

tassio, ritenente in soluzione dello zolfuro d'antimonio, dell'antimonito di potassa ed un eccesso variabile di carbonato di potassa. Posto in contatto coll'acqua bollente, questa sostanza si discioglie in parte. La soluzione contiene il carbonato di potassa, lo zolfuro di potassio, una parte dello zolfuro d'antimonio con dell'antimonito basico di potassa. Rimane un residuo formato di zolfuro d'antimonio e d'antimonito acido di potassa.

Filtrando il liquore bollente, fornisce col raffreddamento qualche volta un kermes di bruttissimo colore. Gli acidi vi determinano al principio un deposito analogo. Ne precipitano in fine del dento-zolfuro od anche del perzolfuro; ciò che è dovuto ad un tempo alla presenza dell'acido antimonioso ed a quella del polizolfuro di potassio di cui l'aria ha determinato la formazione.

Zolfo dorato d'antimonio.

2076. Questo è un prodotto molto variabile. Può corrispondere al dento-zolfuro od al perzolfuro od anche ad uno zolfuro superiore, secondo che fu ottenuto coll'uno o coll'altro dei processi di già indicati.

Per ottenerlo direttamente, si fonde dello zolfo, dello zolfuro d'antimonio e del carbonato di potassa. Si pesta la massa fusa, si tratta coll'acqua bollente, si filtra e si satura il liquore coll'acido idroclorico. Lo zolfo aggiunto serve a convertire lo zolfuro di potassio in un polizolfuro determinato che trasforma lo zolfuro d'antimonio cedendogli il suo eccesso di zolfo, in dento-zolfuro od in perzolfuro a volontà.

Iodo-zolfuro d'antimonio.

2077. Il signor Henry e Garot si sono procurati questo prodotto col tritare insieme parti eguali di iodo e di zolfuro d'antimonio. Il colore del miscuglio da prima nerastro passa ben presto al rosso bruno. Quando viene riscaldato fornisce dei vapori rossi che si condensano in lamine di un bel rosso di papavero. Contiene

2 at. antimonio . . .	23,2
6 at. iodo	67,9
3 at. zolfo	8,9
	100,0

Questa è una combinazione singolare che non ha rapporto che coi cloruri d'ossido. Ma si potrebbe supporre che lo iodo vi si trovi allo stato d'acido idriodico e che sia un idriodato di zolfo. La natura del residuo che fornisce la sua preparazione e che consta specialmente di protossido d'antimonio, sembra indicare che vi è stata decomposizione d'acqua e formazione d'acido idriodico. Checchè ne sia, questo composto è assai fusibile, molto volatile; si decompone ad una temperatura poco elevata e perde il suo iodo. Trattato coll'acqua, fornisce dell'acido idriodico, del protossido d'antimonio e dello zolfo. Il suo sapore è piccante e disgustoso.

Gli alcali, gli acidi agiscono su di lui, come sopra semplici miscugli di iodo, di zolfo e di antimonio. Il cloro lo trasforma in cloruri di iodo, di zolfo e di antimonio.

Seleniuro di antimonio.

3078. Il selenio e l'antimonio si combinano insieme facilmente, e con produzione di calore. Il composto si fonde e dà un bottone di aspetto metallico la cui frattura è cristallina. Se si riscalda fortemente questo seleniuro all'aria si ricopre di una scorie vetrosa. L'ossido d'antimonio si comporta col seleniuro come collo zolfuro. Queste due sostanze si uniscono insieme facilmente e danno una massa gialla brunastra, trasparente in strati sottili, vitrea ed affatto analoga al vetro d'antimonio.

Sali d'antimonio.

3079. L'acido antimoniaco e l'acido antimonioso non si combinano cogli acidi. Il protossido d'antimonio stesso non forma dei composti bene stabili che cogli acidi organici. Gli acidi minerali non producono in generale, con esso che delle combinazioni effimere. Ecco quali sono ad un di presso i loro caratteri.

Le soluzioni di protossido sono debolmente colorate in giallo; l'acqua ne precipita l'idrato di protossido. L'idrogeno zolfurato, e gli idrozolfati ne precipitano dello zolfuro d'antimonio di color ranciato. Il cianuro giallo di potassio e di ferro ne precipita dell'idrato di protossido. Il ferro, lo zinco, e lo stagno ne precipitano l'antimonio metallico in polvere fina, che è qualche volta molto piroforica.

L'acido tartarico garantisce queste soluzioni dall'azione dell'acqua, come anche dall'azione degli alcali. Questi precipitano le soluzioni semplici, mettono da prima l'i-

drato in libertà, ed in seguito lo ridisciolgono. I carbonati alcalini precipitano pure l'idrato di protossido.

2080. *Zolfato d'antimonio*. Se ne fa uso qualche volta per la preparazione dell'emetico. Per ottenerlo, si riduce l'antimonio in polvere, e si riscalda con un eccesso d'acido zolforico. La reazione è viva; si sviluppa una grande quantità d'acido zolforoso; l'antimonio si trasforma in una polvere grigia giallastra, che perde tutto il suo eccesso d'acido colle lavature convenienti.

Il residuo è uno zolfato tribasico. Il signor Soubeiran vi ha ritrovato

1 at. protossido	1912	80
1 at. acido zolforico	501	20
	2413	100

Contiene qualche volta dell'antimonio metallico.

2081. *Arseniato d'antimonio*. L'acido arsenico si combina col protossido d'antimonio, e forma l'arseniato d'antimonio. Questo sale è bianco, insolubile. Prodotto per via umida, è un poco solubile nell'acido nitrico; si discioglie nell'acido idroclorico concentrato e bollente. Dopo la calcinazione, è insolubile in questi acidi. La potassa lo decompone affatto per via secca.

Antimoniati.

2082. Tutti gli antimonciati acidi sono insolubili. Fra gli antimonciati neutri, quelli di potassa e di soda sono abbastanza solubili; quello di calce non è completamente insolubile.

Sottoposti all'azione del fuoco, gli antimonciati perdono da prima la loro acqua, ed in seguito soffrono un effetto tanto più notevole nella storia della scienza, in quanto che offrono il primo esempio assai completo di un caso di isomeria. Il signor Berzelius aveva di già veduto nel 1813, che gli antimonciati riscaldati fortemente anche garantiti dal contatto dell'aria, entrano tutto ad un tratto in ignizione, e cambiano di colore. In questa circostanza, il loro peso rimane lo stesso; non gungano, nè perdono nulla. Ma in luogo che prima della ignizione venivano decomposti dall'acido idroclorico, dopo l'ignizione, si disciolgono senza alterarsi in questo stesso acido. Non avendo il signor Berzelius potuto osservare questa ignizione negli antimonciati alcalini e terrosi, nè in quelli di piombo e

di manganese, il signor Gay-Lussac credette che il fenomeno potesse spiegarsi supponendo che questi si trovassero di già formati, e che gli altri fossero semplici miscugli che non si combinassero che al momento della ignizione. Si vede in fatti che nel momento in cui si versa dell'antimoniato di potassa nello zolfato di rame per es., può formarsi dello zolfato di potassa ed un precipitato che consisterebbe di un semplice miscuglio di acido antimonico e di ossido di rame. Ma in oggi, tale spiegazione diviene inutile, ed i fatti riferiti entrano nella categoria dei fenomeni ordinari dell'isomeria. Bisognerebbe dunque studiare gli antimoniatati sotto queste due forme.

Negli antimoniatati neutri, l'acido contiene cinque volte più ossigeno della base.

Gli antimoniatati solubili vengono decomposti dagli acidi i più deboli; l'acido carbonico stesso ne precipita l'acido antimonico. Quando si mette la loro soluzione in contatto coll'acqua di calce, di barite o di stronziana, si forma un precipitato bianco abundantissimo di antimoniato di queste basi. La potassa divien libera.

Una soluzione di ossido di piombo nella potassa, posta in contatto all'antimoniato di potassa, produce anche sul momento un precipitato di antimoniato di piombo.

Gli antimoniatati alcalini possono formarsi direttamente ma si ottengono quasi sempre col riscaldare un miscuglio di antimonio e di un nitrato alcalino. Gli antimoniatati insolubili si ottengono per via di doppia decomposizione oppure coi processi già indicati.

2083. *Antimoniato di potassa.* È probabilissimo che l'antimoniato di potassa sia suscettivo di diversi stati di saturazione, come il titanato di potassa. Il signor Berzelius ha fatto alcune esperienze a questo proposito.

Quando si fa riscaldare una parte di antimonio e sei parti di nitro a calor rosso, vicino al punto di fusione dell'argento, rimane un residuo formato di antimoniato acido di potassa e di nitrito di potassa. Si lava la massa con acqua fredda per estrarre il nitrito; rimane indietro una polvere bianca che è l'antimoniato acido.

Questo è un biantimoniato che contiene

1 at. potassa	589	12,25
2 at. acido antimonico	4224	87,75
	4813	100,00

Questo sale si trasforma sotto l'influenza dell'acqua

bollente in antimonio neutro che si discioglie ed in antimonio acidissimo che si depone in polvere bianca.

L'antimonio neutro si riduce coll'evaporazione in una massa mezzo trasparente, che si screpola e diviene opaca coll'essicarsi. Non si discioglie facilmente nell'acqua fredda, ma l'acqua bollente la discioglie e non lascia deporre cosa alcuna col raffreddarsi. Questo antimonio neutro contiene

1 at. potassa	589	21,8
1 at. acido antimonico	2112	78,2
	2701	100,0

Davasi altre volte alla massa procedente dalla deflagrazione del nitro e dell'antimonio, il nome di *antimonio diaforetico non lavato*, e la polvere bianca che rimaneva indietro dalle lavature coll'acqua, chiamasi, *antimonio diaforetico lavato*. È da credersi che l'antimonio diaforetico debba sempre essere dell'indicata composizione. Le antiche ricette prescrivono, è vero, tre parti di nitro sopra una di antimonio; ma questa quantità di nitro eccede il bisogno. Due parti di nitro basterebbero.

Trattando l'antimonio di potassa con un acido, si ottiene dell'acido antimonico idrato che era noto col nome di *cerusa d'antimonio*, *polvere bianca d'antimonio*, *fiori di antimonio fissi*, *sostanza perlacea di Kerkringius*.

Antimonio di barite. Questa è una polvere bianca affatto insolubile nell'acqua; questo composto è fioccoso, leggero, e non si attacca al vetro. Non viene decomposto dall'acido carbonico dell'aria; ma l'acido nitrico vi toglie tutta la barite.

Antimonio di calce. Il precipitato prodotto da una goccia di antimonio di potassa nel cloruro di calcio, si discioglie di nuovo, ma coll'aggiunta di diverse gocce d'antimonio di potassa, se ne forma uno che è permanente. Dopo diverse ore, si converte in una polvere semi-cristallina, che aderisce fortemente al vetro e rassomiglia perfettamente in questo stato al carbonato di calce. Ma l'acido nitrico discioglie la calce senza effervescenza, e lascia intatto l'acido antimonico.

2084. *Antimonio di zinco*. Bianco, sensibilmente solubile nell'acqua; si attacca al vetro, sotto forma cristallina. Al fuoco perde dell'acqua e diviene giallo; al cannello sul carbone, non viene punto ridotto.

Antimonio di protossido di manganese. Bianco, un poco

solubile nell'acqua; secco od umido, non cangia all'aria. Diviene grigio-col calore, e ad un grado elevato di temperatura, diviene bianco.

Antimoniato di protossido di ferro. Bianco; sino a che trovasi coperto di liquido, rimane invariabile. L'essiccamento lo rende grigio giallastro. Riscaldato abbandona dell'acqua e divien rosso. Trattato al cannello, sopra un carbone, l'antimonio si riduce e si volatilizza.

Antimoniato di cobalto. Quasi così solubile come quello di zinco. Si può aggiungere molto antimoniato di potassa ad una soluzione diluita di cobalto, prima che si mostri un precipitato durevole. La combinazione ha un color rosa molto aggradevole; essa è in polvere cristallina. Riscaldandola, perde dell'acqua e diviene di colore azzurro violetto; indi passa al verde carico.

2085. *Antimoniato di rame.* Questo è un precipitato di color verde pallido assai voluminoso, che coll'essiccazione passa al verde azzurrognolo pallido. È insolubile. Riscaldato, perde dell'acqua ed acquista una tinta di pistacco carica. Trattato al cannello, si riduce con una lieve detonazione e lascia indietro una lega d'antimonio e di rame.

Antimoniato di piombo. Il nitrato di piombo dà coll'antimoniato di potassa, un precipitato bianco perfettamente insolubile nell'acqua; questo sale essiccato, rimane bianco. Ma quando viene riscaldato, acquista un colore giallastro. Non è fusibile; ma al cannello sopra un carbone, si riduce in una lega di piombo e d'antimonio con una lieve detonazione.

2086. *Antimoniato di mercurio.* Quando si versa l'antimoniato di potassa in una soluzione di sublimato corrosivo, non si ottiene al principio alcun precipitato, ma dopo qualche tempo il miscuglio si intorbida e si forma un precipitato di color grigio giallo.

Antimoniti.

2087. Le combinazioni dell'acido antimonioso colle basi, hanno molta analogia cogli antimonati. Esse presentano anche il fenomeno dell'ignizione, quando vengono riscaldate.

Si ottiene l'antimonito di potassa direttamente. Questo antimonito serve a preparare gli altri per via di doppia decomposizione.

Negli antimoniti neutri, l'acido contiene quattro volte di più di ossigeno della base.

2088. *Antimonito di potassa.* Si riscalda a rosso, per ottenerlo, un miscuglio di potassa e d'acido antimonioso. Si lava la massa coll'acqua fredda, per separare tutto l'eccesso di potassa. Il residuo trattato coll'acqua bollente si decompone in antimonito insolubile ed in antimonito neutro solubile.

L'antimonito neutro è scolorato, stiptico, e dà una reazione alcalina.

Contiene:

Potassa	23
Acido antimonioso	77
	100

Il signor Berzélins che ha esaminato questo sale, non si è occupato degli antimoniti acidi di potassa.

Antimonito di barite. È un poco solubile nell'acqua, non si altera all'aria. Se si mescola una soluzione bollente di antimonito di potassa con una soluzione egualmente bollente di cloruro di bario, l'antimonito di barite si cristallizza durante il raffreddamento in piccoli aghi, di uno splendore argentino.

Antimonito di calce. Questa è una polvere bianca cristallina, difficile a disciogliersi nell'acqua.

2089. *Antimoniti di manganese, di ferro e di zinco.* Rassomigliano agli antimoniti corrispondenti: ma sono assai più solubili nell'acqua.

Antimonito di cobalto. Questo è un sale assai più solubile nell'acqua che l'antimonio, ma non dà segni di cristallizzazione; filtrato ed essiccato, non dà che dei grani terrosi di un colore lilas o rosso pallido. Riscaldato, diviene verde ulivo ed abbandona l'acqua. Mescolando una soluzione di cobalto con una soluzione di antimoniato di potassa contenente dell'alcali in eccesso, si ottiene un precipitato violetto un poco solubile.

2090. *Antimonito di piombo.* Rassomiglia perfettamente all'antimoniato di piombo.

Antimonito di rame. È di color verde prato che diviene verde pistacco col calore. È insolubile. Un antimonito di potassa con eccesso di base precipita dalle soluzioni di rame neutro una polvere verde rassomigliante all'arsenito di rame. Al fuoco diviene bruno carico, e la triturazione la fa passare al giallo grigio.

Leghe d' antimonio.

2091. L' antimonio è suscettivo di entrare in lega con tutti i metalli. Li rende molto agri. Questa proprietà è stata specialmente osservata per riguardo all'oro. Basta che l'oro in fusione si trovi posto in vicinanza di un crociuolo contenente dell' antimonio fuso, perchè divenga fragile. Richiedesi meno di un millesimo d' antimonio per mettere l'oro fuori di stato di servire pei suoi usi ordinarij.

Le principali leghe dell' antimonio sono la lega di antimonio e piombo, che si adopera pei caratteri da stampa e la lega di antimonio e di stagno che serve a fare i cucchiaj e le forchettoni di bell'aspetto, ma di poca durata.

2092. *Antimonio e potassio.* Non si era osservato che l'antimonio, ridotto in presenza de' flussi alcalini, godesse delle proprietà di decomporre l'acqua e di emettere del gas idrogeno. Il signor Vauquelin fu il primo a fare questa curiosa osservazione.

È quasi impossibile di riscaldare l'antimonio a rosso, in presenza di un alcali e del carbone senza che ne risulti una lega di antimonio e di potassio. Questa lega può essere caricata di una quantità più o meno grande di potassio. Qualche volta, ne contiene abbastanza per prender fuoco in contatto coll'aria umida o della carta umida. Si aumenta singolarmente questo effetto col mezzo del carbone in eccesso che dà alla lega una tessitura porosa assai favorevole all'accrescimento delle sue proprietà piroforiche.

Gepffroy procuravasi un prodotto assai esplosivo col calcinare ad una temperatura moderata un miscuglio di una parte di acido antimonico e di tre parti di sapone nero. Si versa a poco a poco il miscuglio in un crociuolo rosso. Quando il miscuglio cessa di abbruciare, si ricopre il crociuolo, e si riscalda a rosso vivo. Si ritira in seguito dal fuoco e si lascia raffreddare. D'ordinario la massa è nera omogenea, porosa e rassomiglia al carbone. Non vi si scoprono tracce di metallo. Quasi sempre, quando si apre il crociuolo, la materia viene lanciata in corone di fuoco; e proietta da tutte le parti dei globetti incandescenti. Quando cessa questo effetto, basta una goccia d'acqua per farlo ricomparire.

Il signor Serullas ha studiato queste leghe recentemente ed ha immaginato diversi processi semplicissimi per produrle. È giunto a renderle talmente fulminanti che possono servire ad infiammare la polvere sotto l'acqua.

Quelle che sono ben fuse e che si trovano in tal modo sbarazzati dal carbonio, possono essere sostituite al potassio in molti casi, e sotto questo rapporto, meritano l'attenzione dei chimici.

2093. Colla calcinazione dell'emetico, si riduce dell'antimonio, si forma del carbonato di potassa e rimane un eccesso di carbone. Dietro di ciò, si vede che se si riscalda a lungo la materia, e ad un sufficiente calor rosso, si forma una lega di potassio e di antimonio che rimane mista con del carbone. Per avere questa combinazione in un bottone si distrugge una parte del carbone dell'emetico colla arrostitura, oppure vi si aggiunge un sesto del suo peso di nitro; si riscalda e si ottiene un bottone di lega di potassio e di antimonio.

Quando si adopera dell'antimonio metallico e del cremor tartaro arrostito sino a riduzione della metà del suo peso, si mescolano bene le sostanze in parti eguali, e si riscalda fortemente a rosso, si ottiene una lega fusa. Questa lega rassomiglia all'antimonio; è grigia nerastra, meno fragile ed istantaneamente decomposta dall'acqua con sviluppo d'idrogeno. Abbrucia all'aria umida, lanciando qualche volta delle scintille. Si infiamma col suo contatto coi corpi in combustione. Viene decomposta dal mercurio che entra in lega col potassio.

2094. Se si aggiunge del carbone, la sostanza che rimane diviene molto piroforica; essa si infiamma all'aria con detonazione. La detonazione è fortissima. Bisogna aver cura di lasciar raffreddare il crociuolo senza aprirlo, altrimenti sarebbe pericolosa.

Per ottenere questo prodotto, si mescolano insieme settantacinque parti di cremor di tartaro carbonizzato, cento parti di antimonio e dodici parti di nero fumo. Si pone il miscuglio entro crocinoli della capacità di settantacinque gramme in circa, il cui coperchio ed i bordi chiudano a strofinamento l'uno sull'altro. Si circonda anche la commettitura con un poco di luto. Si riscalda ad un buon calor rosso e si lascia raffreddare il crociuolo prima di aprirlo. A capo di sei o sette ore, si leva via il coperchio, e la materia spesso prende fuoco e si slancia come un covone d'artificio, proiettando da tutte le parti dei globetti d'antimonio incandescente. Se l'effetto non ha luogo, lo si determina coll'aggiunta di alcune gocce d'acqua che si getta sulla massa.

Si può facilmente ottenere la lega detonante col mezzo dell'emetico. Trenta parti di emetico ed una parte di nero fumo forniscono un prodotto dorato al maggior grado della proprietà fulminante.

Antimonio e sodio. Col carbonato di soda, col carbone e coll'antimonio si producono delle leghe analoghe alle precedenti.

2095. *Antimonio e ferro.* La lega di antimonio e di ferro, è fragilissima. Riscaldando l'antimonio in eccesso col ferro, ad una temperatura elevata, si forma una lega fusibile contenente un atomo di antimonio ed un atomo di ferro, oppure 70 di antimonio e 30 di ferro. Questa lega è durissima, bianca e poco magnetica.

Quando si aumenta la quantità di ferro, la lega diviene ancora più dura, ed allora offre una proprietà singolare; dà delle scintille quando viene limata con asprezza. Réaumur, che ha scoperto questo fatto notabile, produceva la sua lega con due parti di ferro sopra una di antimonio.

Gli antichi chimici riducevano spesso lo zolfuro d'antimonio col ferro. Si procuravano in tal modo dell'antimonio ferruginoso, che serviva alla preparazione dell'*antictico di poterius*. Si è in tal modo che si designava il prodotto della deflagrazione di questo antimonio col nitro. L'antictico consisteva dunque di un antimoniato di potassa misto con quantità variabili di perossido di ferro.

Antimonio e zinco. Questa lega è fragile, grigia d'acciajo, dura e assai combustibile.

2096. *Antimonio e stagno.* Questo è il *regolo d'antimonio joviale* degli antichi chimici. Fu posto in uso in questi ultimi anni sotto il nome di *metallo d'Algeri*. Questa lega è bianca d'argento, assai fragile. Conserva benissimo il suo pulimento in contatto dell'aria.

Quando contiene poco antimonio, conserva abbastanza duttilità perchè si possa ridurla in lamine sottili. Quelle adoperate per la stampa della musica hanno in circa una linea di spessore.

La lega adoperata nei cannocchiali è più fragile. Contiene una maggior quantità di antimonio. Queste leghe non sono pericolose. L'antimonio non può disciogliersi negli acidi sinchè vi resta dello stagno.

Facendo detonare la lega di antimonio e di stagno col nitro, si ottiene un miscuglio di antimoniato e di stannato di potassa. Questo è il *diaforetico di Giove* od il *diaforetico joviale*.

Analisi delle sostanze antimonifere.

2097. L'antimonio si dosa d'ordinario allo stato metallico, e qualche volta a quello di acido antimonioso. Si dosa anche ma di rado allo stato di zolfuro. Val meglio

decomporre quest' ultimo coll' idrogeno e dosare il metallo. Quando si limita a pesare lo zolfuro bisogna riscaldarlo abbastanza fortemente e pesarlo caldo, poichè è molto igrometrico. L' ossicloruro o polvere d' algaroth è ancora un mezzo di dosare che si adopera qualche volta nell' analisi per via umida. Ma se si vuole operare con precisione in luogo di pesarlo in natura, val meglio di ridurlo coll' idrogeno. La presenza dell' antimonio complica poco le analisi. Gli ossidi e gli zolfuri d' antimonio possono analizzarsi coll' idrogeno. Si raccoglie nel primo caso l' acqua col mezzo del cloruro di calcio, e si trasforma nel secondo l' idrogeno zolfurato in zolfuro di piombo col mezzo di una soluzione di acetato acido di piombo.

2098. I cloruri, i bromuri ed i sali d' antimonio possono analizzarsi col mezzo dell' acqua acidulata, coll' acido tartrico che rende solubili i sali di antimonio. Si fa passare una corrente d' idrogeno zolfurato nel liquore, si raccoglie lo zolfuro d' antimonio formato e lo si analizza coll' idrogeno. Si ritrova in seguito l' acido idroclorico, l' acido idrobromico o l' acido del sale di antimonio nel liquore e si procede a dosarlo secondo la sua natura.

È raro che si trovi imbarazzo nel separare l' antimonio da un metallo qualunque. L' azione dell' acido nitrico che lo converte in acido antimonioso insolubile, quella dell' acqua regia che lo trasforma in un cloruro decomponibile coll' acqua permettono, in tutti i casi, d' analizzare facilmente le sue leghe.

2099. L' antimonio e lo stagno non possono separarsi che con picciol numero di processi. È facile di vedere che sotto l' influenza della maggior parte degli agenti, questi due corpi si comportano nello stesso modo. Il signor Thénard ha provato da lungo tempo, che non si può nemmeno mettere a profitto l' azione che l' acqua esercita sul cloruro d' antimonio, poichè un miscuglio dei due cloruri si decompone coll' acqua, in tal maniera che si precipita ad un tratto dell' ossicloruro d' antimonio e dell' ossicloruro di stagno. L' azione debole dell' acqua sul cloruro di stagno, trovasi dunque singolarmente favorita dalla presenza del cloruro di antimonio.

Il signor Chaudet ha indicato un metodo un poco lungo, ma abbastanza esatto. Consiste nel fondere la lega sotto il carbone con una quantità di stagno tale che vi sia almeno una parte di stagno sopra una d' antimonio. Si lamina la lega e la si fa bollire con un eccesso di acido idroclorico per un pajo d' ore. Lo stagno si discioglie e l' antimonio rimane in polvere. Si lascia riposare, si de-

onta, si lava, e si pesa il metallo. Il signor Chaudet osserva anche; che la presenza del piombo non contraria questa azione. D' altronde il piombo si dosa a parte, col mezzo dell'acido nitrico che non discioglie che questo metallo. Si precipita dalla soluzione mediante l'acido zolforico.

Il signor Gay-Lussac adopera un metodo assai più semplice. Discioglie la lega nell'acido idroclorico, avendo cura di aggiungere di tempo in tempo, un poco di acido nitrico per determinare la soluzione dell'antimonio. Si mantiene un eccesso di acido idroclorico nella soluzione e vi si immerge una lamina di stagno che si copre tosto di uno strato di antimonio in polvere nera. Si favorisce la reazione, col riscaldare il matraccio al bagno di vapore. L'antimonio deve in seguito essere lavato, essiccato e pesato. Se in luogo di non lega, si trattasse di analizzare una soluzione dei due metalli nell'acido idroclorico, bisognerebbe oltre all'operazione precedente; farne un'altra che consisterebbe nel precipitare la soluzione collo zinco. Si avrebbe in tal modo ad un tempo lo stagno e l'antimonio.

2100. Lo zolfuro d'antimonio si analizza coll'acqua reggia bollente. Rimane un residuo composto di zolfo e della matrice. Quando è lavato ed essiccato, si pesa e si abbrucia lo zolfo, di cui si determina il peso dalla perdita. La soluzione acida contiene l'antimonio, che se ne fa precipitare allo stato di ossicloruro coll'acqua. Bisogna in seguito saturare il liquore col carbonato di potassa, ciò che determina un nuovo precipitato. Finalmente nel liquore reso leggermente acido, si versa del nitrato di barite e si raccoglie lo zolfato di barite, ciò che fa conoscere il resto dello zolfo.

L'ossicloruro precipitato coll'acqua viene ridisciolto nell'acido idroclorico, indi decomposto dallo zinco. Si ottiene in tal modo l'antimonio metallico. Il precipitato formato del carbonato di potassa, può contenere del ferro, del rame, del piombo e dell'antimonio. Si tratta coll'acido nitrico che discioglie tutto fuorchè l'antimonio. Aggiungendo dell'acido zolforico al liquore, si precipita dello zolfato di piombo; col mezzo dell'idrogeno zolfurato si precipita dello zolfuro di rame e finalmente si separa il ferro con un eccesso di ammoniaca.

È sempre vantaggioso prima di analizzare lo zolfuro di antimonio, di metterlo in contatto coll'acido idroclorico debole per disciogliere il carbonato di calce che forma parte della matrice. Siccome la composizione dello zolfuro

d'antimonio è costante, si può accontentarsi nei saggi delle miniere di antimonio, del processo seguente. Si fa bollire il minerale coll'acido idroclorico concentrato che non discioglie che lo zolfuro d'antimonio, e si fa precipitare quest'ultimo allo stato di ossicloruro coll'acqua.

2101. Il saggio dello zolfuro d'antimonio, per via secca, offre molta incertezza a causa della volatilità del metallo e della sua tendenza a formare dei zolfuri doppj. Il signor Berthier ha fatto a questo proposito, numerose esperienze di cui indicheremo i risultamenti.

Si arrostitisce lo zolfuro, avendo cura di far uso di una temperatura poco elevata. Si mescola il prodotto arrostito col suo proprio peso di tartaro rosso e si fonde il tutto nel crociuolo.

Siccome lo zolfuro d'antimonio viene decomposto dal ferro, così si può far l'assaggio senza preventivo arrostitimento col mezzo dei seguenti miscugli.

Filo di ferro fino	. 42 oppure	0
Battiture di ferro	. 0	60
Carbonato di soda	. 100	100
Carbone	10	10
Zolfuro d'antimonio.	100	100

Questi miscugli si fondono benissimo in un crociuolo brascato, senza rigonfiarsi; ma si perde dell'antimonio. Se ne ottiene da 60 a 65 per 100 in luogo di 73 che lo zolfuro ne contiene.

CAPITOLO XV.

CROMO. COMPOSTI BINARJ E SALINI DI QUESTO METALLO.

2102. **I**L cromo è stato scoperto nel 1797 da Vauquelin nel cromato di piombo naturale, noto allora sotto il nome di piombo rosso di Siberia. Questo metallo venne riconosciuto più tardi in un minerale del dipartimento del Var. Siccome era molto abbondante, così divenne facile di cavarne partito pei bisogni delle arti. Ne fu trovato in seguito in America, d'onde proviene quello che si adopera attualmente, essendo quasi esaurita la miniera del Var.

Il cromo è un metallo capace di formare molte combinazioni colorite. Le arti si sono impossessate di alcune di esse e ne cavano buon partito. Il cromato di piombo fornisce de' bei gialli per la pittura e per le tele dipinte. L'ossido di cromo produce de' bei verdi sulle stoviglie.

Questo metallo rassomiglia molto al manganese. Il suo colore è analogo a quello del platino; segna il vetro e sembra atto a ricevere un bel pulimento. Io non ho potuto fonderlo in bottone; l'ho soltanto ottenuto in massa spongiosa la cui superficie sembrava indicare un principio di fusione, quantunque avessi adoperata una fucina in cui si poteva fondere non libbra di ferro dolcissimo in quindici minuti, ed aveva dato per due ore un buon fuoco. La densità del cromo è eguale a 5,90. Quando è puro, non è magnetico come credevasi.

All'aria ed alla temperatura comune, non si ossida; ma a rosso assorbe l'ossigeno e passa allo stato di protossido alla superficie soltanto. Gli acidi i più potenti anche concentrati e bollenti, come l'acido nitrico, l'acqua regia e l'acido zolfurico lo intaccano difficilmente.

Per via secca, gli alcali lo intaccano al contrario con molta facilità sotto l'influenza dell'ossigeno. Si fa uso d'ordinario dei carbonati o meglio dei nitrati. I clorati alcalini lo intaccano pure benissimo. Passa allo stato di acido e dà dei cromati assorbendo l'ossigeno dell'aria o quello degli acidi che fanno parte dei sali adoperati.

È difficilissimo di ottenere questo metallo puro. Quando si riscalda l'ossido di cromo fortemente compresso in un crociuolo brascato, non si forma che una legger pellicola di cromo, al punto di contatto dell'ossido e del carbone. Per ridurre l'ossido è dunque indispensabile di mescolarvi del carbone. La proporzione conveniente è di dieci od undici di carbone per 100 d'ossido. Non si ottiene così, che un miscuglio di carbone e di metallo o del carburo di cromo.

Il cromo si trova allo stato d'ossido isolato nello smeraldo, nel diallagio, nel serpentino. Conosconsi in natura due specie di ferro cromato, del piombo cromato, un cromato doppio di rame e di piombo ed un cromato doppio di magnesia e di allumina. Si pretende che si trovi del cromo nel ferro meteorico, nei minerali di ferro in massa e qualche volta in quelli in grani.

Questo metallo si riconosce bene al cannello pel colore verde che comunica al flusso; ma siccome il miscuglio di altre sostanze può alterare il bel colore di questi vetri, così è più sicuro di trattare la sostanza cogli alcali, al cannello, od in un crociuolo. La sostanza progettata nell'acqua darà una soluzione di color giallo intenso. Questo è un cromato alcalino facile a riconoscersi.

Protossido di cromo.

2103. Quest'ossido è di un bel color verde, tanto più carico quanto più elevata è stata la temperatura durante la sua preparazione; qualche volta tende all'azzurrognolo. Assai difficile a fondersi; è pure difficilissimo a ridursi.

Combinato coll'acqua allo stato di idrato, è verde grigiastro. Si ottiene in questo stato, decomponendo i sali che forma col mezzo dell'ammoniaca.

L'ossido calcinato è quasi inattaccabile dagli acidi; ma l'ossido idrato si discioglie negli acidi i più deboli. Anidro, non si discioglie nemmeno negli alcali; ma l'idrato si discioglie bene.

L'idrogeno non lo riduce. Il carbonio non lo riduce che ad una temperatura molto elevata. Lo zolfo non ha azione su di lui, ma i vapori dello zolfuro di carbonio lo fanno passare allo stato di zolfuro.

Gli alcali per via umida disciolgono un poco di idrato. La combinazione è poco permanente, essa si distrugge al calore della ebollizione e l'idrato si depona di nuovo.

A calor rosso, gli alcali ed i loro sali lo trasformano per via secca in acido cromico, e formano dei cromati. I sali determinano la soprossidazione per la decomposizione del loro acido; cogli alcali soli, essa è dovuta al contatto dell'aria. Le terre alcaline producono lo stesso effetto.

Riscaldato coi silicati e coi borati, l'ossido si discioglie e si colora in verde smeraldo. Assai spesso, rimane disseminato nei silicati senza disciogliersi. Questo è ciò che accade quando viene applicato sulla porcellana, anche su quella che è cotta a gran fuoco. Laonde i tratti fatti sulla porcellana coll'ossido di cromo restano purissimi, ciò che permette di servirsene in una maniera che non riuscirebbe adoperando l'ossido di cobalto. Per disciogliere quest'ossido, bisogna adoperare un vetro fusibilissimo come lo strass od un vetro qualunque a base di piombo; il borace lo discioglie benissimo. Al dardo esterno il colore diviene rosso debole e quasi scompare; al dardo interno, ricompare il color verde. L'ossido di cromo si discioglie benissimo nel sale di fosforo dando un bel verde. La soda, alla fiamma esterna, dà un color rosso, che è dovuto al cromato che si forma; ma al dardo interno l'acido si riduce ed il colore è verde.

Quando si riscalda l'ossido di cromo sino a rosso, en-

tra ad un tratto in ignizione senza soffrire alterazione chimica. Ma è divenuto insolubile negli acidi. Per rendergli la sua solubilità, bisogna riscaldarlo coll'acido zolfurico concentrato.

L'ossido di cromo fa le funzioni di base e di acido debole. Si comporta come il perossido di ferro nella maggior parte de' casi. Contiene

2 at. cromo	703,6	70,11
3 at. ossigeno	300,0	29,89
	1003,6	100,00

La preparazione dell'ossido di cromo può eseguirsi con molti processi, tutti fondati sulla facile riduzione dell'acido cromatico in ossido di cromo.

2104. Il cromato di protossido di mercurio decomposto col calore lascia per residuo del bell'ossido di cromo. Si avviluppa del mercurio e dell'ossigeno. L'ossido costa caro quando viene preparato con questo mezzo; si è quello però che si preferisce per le fabbriche di porcellana. Questa operazione è capricciosa; ora essa fornisce un ossido di un bel verde, ora un ossido più o meno passante al bruno.

Si ottiene il cromato di protossido di mercurio col far precipitare una soluzione di proto-nitrato un poco acida con una soluzione di cromato di potassa diluita al punto da segnare 8 o 10 dell'areometro di Beaume. Si versa a poco a poco del cromato nel nitrato, avendo cura di lasciare un eccesso considerevole di quest'ultimo. Con questo mezzo si ottiene del cromato di mercurio puro.

Ma se si aggiunge al sale mercuriale un eccesso di cromato di potassa, si ottiene ad un tempo del cromato di mercurio, del sotto-nitrato di mercurio e finalmente del manganesiato di mercurio. Il sotto-nitrato proviene dall'azione dell'acqua sul sale mercuriale. Il manganesiato è dovuto alla presenza del manganese nella miniera di cromo, ciò che dà luogo alla formazione del manganesiato di potassa nel trattamento della miniera col nitro. Si previene la formazione di questi due sali, col lasciare acido il liquore al momento della precipitazione.

Il signor Dulong si è accertato che le variazioni di tinta che si osservano nel cromato di mercurio e quindi nell'ossido di cromo, potevano essere attribuite alla presenza del sotto nitrato di mercurio nel precipitato, od a quella del manganesiato di mercurio. È evidente che il

sotto-nitrato di mercurio deve essere senza effetto sulla purezza dell'ossido di cromo, e che la sua presenza influisce soltanto sulla sua tenuità. Ma il manganesiato di mercurio non è nello stesso caso. La sua decomposizione lascia dell'ossido di manganese per residuo. Il signor Dulong admette che questo ossido in quantità moderata è necessario alla produzione di un bel color verde, a gran fuoco sulla porcellana. È almeno certo che i processi sequenti non forniscono un ossido di buon uso per la porcellana.

Trattando il cromato di potassa coll'acido idroclorico concentrato e bollente, o con un miscuglio d'acido idroclorico e di alcool si ottiene del protocloruro di cromo da cui si precipita l'ossido coll'ammoniaca o con un carbonato alcalino. Si calcina in seguito l'idrato od il carbonato di cromo ottenuto.

Un miscuglio d'idrozolfato alcalino e di acido idroclorico riduce pure l'acido cromatico del cromato di potassa. Si depona dello zolfo. Aggiungendo in seguito un'alcali si ottiene un deposito verde che, calcinato, dà l'ossido di cromo puro.

Il cromato di potassa, riscaldato col suo peso di zolfo in un crociuolo di terra, dà dell'ossido di cromo, dello zolfato di potassa e dello zolfuro di potassio. Si separano questi due ultimi corpi colla lavatura. Preparato con questo mezzo, l'ossido è leggero e bellissimo. Basta anche di far bollire del cromato di potassa con un perzolfato alcalino. Si produce a poco a poco dello zolfato di potassa e del protossido di cromo idrato.

Si vede che si può giungere allo stesso risultamento, servendosi del lignore impuro che si ottiene coll'issiviare il residuo della calcinazione della miniera di cromo e di nitro. Siccome è fortemente alcalina, così vi si aggiunge dello zolfo, si fa bollire e si ottiene del protossido idrato che prende il posto dello zolfo.

Col cromato di piombo, riscaldato a calor rosso in un crociuolo brascato, si ottiene dell'ossido di cromo e del piombo metallico. Si separano benissimo col polverizzare la massa e collo stacciarla. Il metallo schiacciato rimane sullo staccio. Si tratta in seguito coll'acido nitrico che discioglie gli ultimi frammenti di piombo.

Un miscuglio a parti eguali di cromato neutro di potassa e di sale ammoniacale, fornisce colla calcinazione una massa verde che si lava. Rimane per residuo dell'ossido di cromo.

Il cromato di potassa, riscaldato in un crociuolo bra-

esato, si ridurrebbe operando sopra una piccola quantità. Quando si opera in grande, bisogna mescolarlo con una quantità conveniente di carbone. Se dopo di aver lavato l'ossido, rimane un eccesso di carbone, si arrostitisce per abbruciarlo. Si levano via in seguito le ceneri che rimangono miste coll'ossido così preparato, con una lavatura fatta coll'acido idroclorico debole.

Il bicromato di potassa riscaldato a bianchezza, per un tempo sufficiente, passa allo stato di cromato; l'eccesso d'acido si trasforma in protossido che si ottiene sotto forma di pagliette. Questo mezzo dà il più bell'ossido.

2105. Quest'ossido trovasi in natura. È verde, polveroso. Incontrasi disseminato nell'arkose granitoide all'*é. couchets*, presso lo stabilimento di Crensat. L'ossido di cromo naturale è inattaccabile dagli acidi.

La composizione delle masse in cui incontrasi varia molto. Eccone alcuni esempi.

	Verde pomo.	Verde appannato.	Verde grigio.
Silice	64,0	52,0	84,0
Allumina . . .	23,0	27,0	4,5
Calce	2,5	4,5	0,0
Ossido di ferro .	0,0	2,0	1,0
Ossido di cromo.	10,5	13,0	2,5
	100,0	98,5	92,0

Deutossido di cromo.

2106. È bruno, poco permanente; a calor rosso passa allo stato di protossido. L'acido idroclorico produce lo stesso effetto con isviluppo di cloro. Se forma dei sali essi sono poco permanenti. Sembra che contengano un terzo di ossigeno di più del protossido sopra la stessa quantità di metallo, vale a dire quattro atomi di ossigeno sopra due atomi di metallo.

Il nitrato di protossido, riscaldato soltanto ad una temperatura sufficiente per decomporre l'acido nitrico, lascia per residuo del deutossido di cromo; ma è difficile di averlo puro. Quando la temperatura è ritenuta ad un grado troppo debole, rimane del sotto-nitrato, e quando viene innalzata di troppo, il deutossido si trova mescolato col protossido.

Il signor Mauss ha voluto provare che il deutossido di cromo non esiste, e che la sostanza così designata non è

altro che del cromato di protossido di cromo. Ecco alcuni de' suoi argomenti.

Secondo Vauquelin, si ottiene del deutossido col riscaldare il cromato di ammoniaca. Avendo riscaldato questo sale gradatamente, sino alla temperatura alla quale incomincia a decomorsi, il signor Mauss ha veduto la decomposizione di tutta la massa operarsi in un istante, e spesso con produzione di luce. Il residuo consta di protossido puro.

Se si riscalda del nitrato di protossido di cromo, il residuo ritiene sempre dell'acido nitrico, che non si può espellere interamente senza convertire il tutto in protossido puro. Si era creduto che il prodotto bruno formato da principio non venisse decomposto che a color rosso; ma la cosa è diversa; la decomposizione ha luogo molto al di sotto del calor rosso, e ad una temperatura appena più elevata di quella che decompone l'acido cromico.

Il precipitato bruno che si ottiene col mescolare del cromato di potassa con del cloruro di cromo è considerato come del deutossido di cromo. Secondo il signor Mauss, si decompone a poco a poco, con numerose lavature ad acqua fredda; rimane dell'ossido verde di cromo, e l'acqua trasporta via dell'acido cromico. L'acqua bollente opera questa decomposizione più prontamente. L'alcool indebolito od una soluzione di sale ammoniaco agiscono nell'egual modo. Questi risultamenti sarebbero decisivi, ma sono contrastati dal signor Berzélius.

Il signor Mauss cita anche i seguenti fatti. Il deutossido di cromo posto in digestione coll'acetato di piombo dà del cromato di piombo, e dell'acetato di protossido di cromo. La potassa lo converte in protossido di cromo ed in cromato di potassa. Trattato coll'acido arsenico, dà dell'arseniato di protossido di cromo e dell'acido cromico che rimane in soluzione.

È evidente che il deutossido di cromo richiede un nuovo esame prima che si possa pronunciare sulla sua natura. Il signor Mauss ha ottenuto un cromato di cromo solubile che verrà esaminato in seguito.

Acido cromico.

2107. È rosso di rubino; la sua soluzione è giallo bruna assai carica; ha un sapore acido e atipico. Evaporata sino a siccità a color dolce, lascia indietro una crosta bruna. Accade lo stesso col farla evaporare nel vuoto a

lato dell'acido zolforico concentrato. Appena si espone questa crosta all'aria cade in deliquescenza. L'alcool discioglie l'acido cromatico in grande quantità anche a freddo. Ma innalzando la temperatura reagisce su di lui, dà dell'acido formico, dell'etere e dell'ossido di cromo.

I corpi avidi di ossigeno, il ferro, lo zinco, lo stagno, il rame ed i loro protossidi lo riconducono allo stato di protossido.

Forma coll'acido zolforico un composto che si cristallizza coll'evaporazione. È deliquescente; il suo colore è quello dell'acido cromatico. Il calore lo trasforma in ossigeno ed in zolfato di protossido.

L'acido cromatico è il più forte degli acidi metallici. Forma dei sali neutri cogli alcali. Contiene

1 at. cromo	352	53,98
2 at. ossigeno	300	46,02
	652	100,00

Il signor Manss si è procurato dell'acido cromatico purissimo col trattare il bicromato di potassa coll'acido fluo-silicico. Si depona del fluo-silicato di potassa. Si decanta il liquore e si evapora a secco a fuoco dolcissimo. Si riprende il residuo con un poco d'acqua che discioglie l'acido cromatico puro e che lascia un residuo debole di fluo-silicato di potassa. Si decanta di nuovo. Bisogna guardarsi dal filtrare poichè l'acido cromatico concentrato carbonizzerebbe la carta.

Proto-cloruro di cromo.

2108. Il proto-cloruro di cromo si ottiene col trattare il cromato di piombo coll'acido idroclorico. Si evapora a secco e si riprende il residuo coll'alcool per separare tutto il cloruro di piombo. Questo cloruro disciolto, è di un bel color verde. È assai solubile nell'acqua e nell'alcool. Evaporato a secco offre una massa rigonfiata leggera di un color rosa ortensia. Riscaldato in vasi chiusi, si evapORIZZA in iscaglie di colore fior di persico. Riscaldato all'aria, una parte si evapORIZZA, l'altra lascia per residuo dell'ossido. Contiene

1 at. cromo	352	34,5
3 at. cloro	663	65,5
	1015	100,0

Percloruro di cromo.

2109. Il percloruro di cromo è un liquido rosso intenso, assai volatile, che decompone l'acqua e si trasforma in acidi cromico ed idroclorico. Viene decomposto subitamente dal fosforo con produzione di luce. Lo zolfo lo decompone pure. Quando si versa del percloruro di cromo sui fiori di zolfo, essi si infiammano; si forma del cloruro di zolfo e dello zolfuro di cromo. Agisce fortemente sul mercurio. Discioglie lo iodo. Decompone il gas ammoniacco con produzione di luce. Lo si ottiene col riscaldare il cromato di piombo o quello di potassa col sal marino e coll'acido zolfurico in una storta di vetro; bisogna adoperare dell'acido zolfurico concentrato, ed evitare la presenza dell'acqua.

Appena si è versato l'acido zolfurico sul miscuglio, si sviluppano dei vapori simili a quelli dell'acido nitroso in quanto al colore. Si è il percloruro di cromo. Se si fa passare a traverso di un recipiente raffreddato, si condensa in un liquido di un bellissimo colore rosso di sangue. Oltre al percloruro di cromo, si forma in questa operazione del cloro ed anche dell'acido idroclorico. Rimane per residuo dei zolfati di piombo di soda e di cromo. Il percloruro di cromo contiene

1 at. cromo	352	21
6 at. cloro	1326	79
	1678	100

Bromuro di cromo.

2110. La soluzione di bromuro di cromo è verde e diviene brunastra colla concentrazione. Il suo sapore è zuccherino ed astringente. Il bromuro di cromo è deliquescente e difficilmente cristallizzabile.

Zolfuro di cromo.

2111. Lo zolfo non si unisce direttamente col metallo. Ma se si riscalda il protocloruro col suo peso di zolfo, si sviluppano delle tracce d'acido idrozolfurico od idroclorico, indi dello zolfo e finalmente del cloruro di zolfo in abbondanza. Il residuo è una polvere nera che consta di zolfuro di cromo e di cloruro non decomposto.

L'ossido di cromo, decomposto in un tubo di porcellana collo zolfuro di carbonio, dà uno zolfuro che gli corrisponde. Contiene dunque

1 at. cromo	703,6	53,8
1 at. zolfo	603,3	46,2
	1306,9	100,0

Si può anche prepararlo con un perzolfuro alcalino. A questo scopo si riscalda in un crocinolo brascato, dell'ossido di cromo, del carbonato di potassa e dello zolfo. Il residuo contiene dello zolfuro di cromo in pagliette grigiastre e dello zolfuro di potassio che se ne separa benissimo coll'acqua.

Questo zolfuro è friabile, untuoso al tatto, e macchia i corpi come la piombaggine. Riscaldato leggermente, abbrucia all'aria come un piroforo, e si trasforma in ossido di cromo ed in gas zolforoso. Non viene intaccato dall'acido nitrico, ma si discioglie nell'acqua regia.

Sali di cromo.

2112. Vi sono de' sali di protossido; sono stati ammessi anche dei sali di deutossido, ma secondo il signor Maus non potrebbe formarsene. I sali di protossido sono di color verde smeraldo, od ametista. Questi colori essendo complementari, l'uno mostrasi per riflessione e l'altro per refrazione. Questi sali hanno un sapore dolciastro. Precipitano in verde grigiastro cogli alcali e coi carbonati alcalini anche saturati; in verde coi cloruro-ferrici e gli idrozolfati. Le soluzioni non vengono intorbidate dall'idrogeno zolfurato. La noce di galla li precipita in bruno.

Zolfato di cromo. Solubilissimo, verde giallo. Forma dei sali doppi. Tanto quello di potassa quanto quello di ammoniaca si cristallizzano in ottaedri regolari come l'allume; sono verdi intensi a riflessione ed ametista per trasparenza. Sono assai più solubili a caldo che a freddo, e forniscono dei cristalli di un discreto volume.

Questi zolfati, decomposti dal calore, danno dell'ossido di cromo. Quello che si estrae dallo zolfato semplice è di una bella tinta.

Nitrato di cromo. Verde, non cristallizzabile, il calore lo decompone facilmente. Si può col riscaldarlo sino ad un certo grado, convertirlo in deutossido di cromo.

Silicato. Non è fusibile, per cui lo si forma imperfetto.

tamente. Si possono ottenere dei silicati doppi, i quali sono verdi.

Carbonato. Verde chiaro, polveroso, solubile negli acidi deboli. Lo si ottiene col precipitare le soluzioni di cromo con un carbonato alcalino.

Cromati.

2113. I cromati si decompongono quasi tutti ad una temperatura elevata; i cromati della prima sezione resistono soli a questa prova. L'acido dei cromati che si decompongono è sempre ricondotto allo stato di protossido.

Quasi tutti i cromati delle cinque ultime sezioni sono insolubili allo stato neutro. I cromati solubili sono quelli a base di potassa, di soda, di stronziana, di calce, di magnesia, di cobalto e di niccolo. Tutti si disciolgono negli acidi forti; le soluzioni possono essere decomposte dagli acidi zolfoso, idrozolfo e idroclorico. I perzolfuri alcalini, l'alcool, l'acido tartarico e molti altri corpi senza dubbio producono lo stesso effetto; si ottengono dei sali di protossido di cromo ed anche del protossido di cromo.

Il cromato di potassa ed in generale i cromati solubili formano nelle soluzioni metalliche dei precipitati che sono caratteristici. Coi sali di piombo e di bismuto, si formano dei cromati di questi metalli che sono di un bel giallo. Coi sali di protossido di ferro e di manganese, la reazione è più complicata. Questo è un composto di protossido di cromo e di sesqui ossido di ferro o di manganese che si produce.

I sali di perossido di ferro, di niccolo, di zinco non vengono precipitati.

Cromato di potassa.

2114. È giallo e si cristallizza in prismi trasparenti; il suo sapore è fresco, amaro e disagiabile. L'acqua ne discioglie ad un di presso il doppio del suo peso. L'alcool ne discioglie appena. L'acido cromatico, e gli acidi potenti, versati in una soluzione concentrata di cromato di potassa, ne precipitano del bicromato in piccoli cristalli rossi.

Questo sale è inalterabile all'aria. A calor rosso si fonde e si cristallizza nel solidificarsi. Contiene:

1 at. potassa . .	589	47,5	} 100
1 at. acido cromatico	652	52,5	
	1241	68,9	} 100
10 at. acqua . . .	562	31,1	
	1803		

Il cromato di potassa si prepara col mezzo della miniera di cromo o cronito di ferro che contiene inoltre del manganese, dell'allumina e della silice.

La miniera polverizzata viene mista col nitrato di potassa; si adoperano queste sostanze in parti eguali. Si pone il miscuglio in un crociuolo e si riscalda a poco a poco sino a rosso; il miscuglio si rigonfia e finisce col rappiarsi in una massa porosa. Si sviluppa del deutossido d'azoto. Si forma del cromato, del silicato, dell'alluminato e qualche volta del manganosio di potassa. Il protossido di ferro diviene libero. Terminata la calcinazione, si stempera il residuo nell'acqua bollente che discioglie il cromato di potassa. Siccome una parte del minerale soltanto è stata intaccata, così si intacca il residuo coll'acido muriatico diluito con acqua, che discioglie l'ossido di ferro e l'allumina, e si tratta di nuovo la parte insolubile col nitro.

La soluzione acquosa è fortemente colorata in giallo. Questo è un miscuglio di cromato di potassa, di silicato di potassa e d'alluminato di potassa. Si separa l'allumina col versare dell'acido nitrico sino a neutralizzazione. Se si oltrepassa questo termine, converrebbe aggiungere un poco di carbonato alcalino. Si concentra allora e si fa cristallizzare. Si separa il cromato ed il nitrato di potassa. Il cromato si depura con soluzioni e cristallizzazioni ripetute. Se in luogo d'acido nitrico, si fosse adoperato dell'acido zolfurico, lo zolfato cristallizzandosi si sarebbe mescolato e forse combinato col cromato. Questi sali sono isomorfi; i fabbricatori lo falsificano spesso con questo mezzo.

Il cromato di potassa si prepara in oggi in grande per i bisogni delle fabbriche di tele dipinte. Si modifica leggermente il processo superiormente indicato. Per evitare la fusione del miscuglio, si adoperano due parti di minerale sopra una di nitro. La calcinazione si eseguisce in un forno a riverbero. Il residuo lissiviato, coll'acqua bollente, fornisce del cromato neutro, senza che si abbia bisogno di aggiungere maggior quantità d'acido zolfurico di quella che

richiedesi strettamente per precipitare l'allumina disciolta.

La miniera non intaccata si separa col mezzo dell'acido idroclorico che la sbarazza dell'allumina e dell'ossido di ferro.

Per avere dei cromati a basso prezzo, bisognerebbe trattare in America la miniera di Baltimora col nitrato di soda del Perù. Si trasporterebbe in Europa del cromato di soda i cui usi sarebbero eguali a quelli del cromato di potassa.

Bi-cromato di potassa.

2115. Questo sale si cristallizza in larghe tavole rettangolari. È di color rosso intenso; la sua polvere è ranciata. A 17 gradi si discioglie in dieci parti d'acqua; è insolubile nell'alcool. È anidro e può fondersi senza decomorsi. L'acqua calda ne discioglie di più dell'acqua fredda, e col raffreddamento si ottengono dei cristalli color di sangue. È inalterabile all'aria. Il suo sapore è fresco, amaro e metallico. La sua densità è di 1,8. A color bianco, la metà del suo acido si decompone in ossido di cromo di un bellissimo colore e rimane del cromato. I corpi avidi di ossigeno, lo zolfo, il carbonio, ecc. lo decompongono più facilmente del cromato. L'acido acetico produce ancor esso questo effetto con un calore sostenuto.

Il bi-cromato di potassa è anidro. Consta di

1 at. potassa	31,16
2 at. acido cromico	68,84
	100,00

Si ottiene collo stesso metodo del sotto cromato; si rende il liquore acido e si fa cristallizzare. Se si adoperasse l'acido zolforico, si avrebbe un sale misto con zolfato di potassa.

2116. *Cromato di soda.* Fornisce de' cristalli gialli talmente solubili che il più piccolo cangiamento di temperatura basta per fonderli nella loro acqua di cristallizzazione.

Bi-cromato di soda. È analogo a quello di potassa, ma è più solubile.

Cromato di barite. Questo sale è giallo canino; si discioglie nell'acido nitrico; è pochissimo solubile nell'acqua, ed anche insolubile in quella che contiene altri sali. L'acido zolforico lo decompone; l'acido idroclorico concentrato lo converte in cloruri di bario e di cromo. Contiene

Barite	59,88
Acido	40,12
	100,00

Si ottiene per doppia decomposizione.

Cromato di calce. Questo sale è solubile nell' acqua ; si cristallizza in lastre setose.

Cromato di magnesia. Il cromato neutro è di un bel color giallo ; è molto solubile e si cristallizza in prismi a sei facce. Il cromato acido è rosso.

Cromato di niccolo. Il cromato acido è solubile , ma si forma spesso nel liquore che lo contiene un deposito di cromato nentro polveroso. Il cromato acido si cristallizza. Il calore decompone facilmente questi cromati convertendoli in ossidi di cromo e di niccolo.

Cromato di cromo. Con una digestione a freddo , l' acido cromatico discioglie assai facilmente l' idrato di cromo, ed anche il carbonato. La soluzione è bruna quanto quella dell' acido cromatico ; non si intorbida punto coll' ebollizione , e coll' evaporazione lascia indietro una massa fragile di apparenza resinosa , senza la più piccola traccia di cristallizzazione ; attrae l' umidità dell' aria , si discioglie nell' alcool freddo senza decomporsi e non dà alcun precipitato coll' acido carbonico:

Il signor Mauss vi ha ritrovato

4 at. acido cromatico	72,21
1 at. protossido di cromo	27,79
	100,00

Si deve per conseguenza considerare questo composto come un sale acido nel quale l'ossigeno dell'acido è quadruplo di quello della base.

Cromato di perossido di ferro. Il cromato di perossido di ferro si comporta esattamente come il cromato di protossido di cromo. Viene decomposto dall' acqua calda: rimane del perossido di ferro e l'acqua ritiene in soluzione l'acido ed una parte dell' ossido.

L'acido cromatico saturato d' idrato di perossido di ferro , dà un prodotto che contiene :

Perossido di ferro	25,06
Acido cromatico	74,94
	100,00

Cromato di manganese. L'acido cromatico discioglie il carbonato di manganese. La soluzione è bruna. Questo sale ha un sapore aspro, metallico. Non si cristallizza e si decompone coll'evaporazione. Si forma una polvere nera che è senza dubbio del cromato di sesquiossido di manganese.

Cromiti.

Il protossido di cromo calcinato non si unisce cogli alcali. Il suo idrato dà coo essi dei composti poco permanenti. I cromiti metallici sono poco noti. Se ne formano col versare del cromato di potassa in una soluzione salina il cui ossido sia avidissimo d'ossigeno. Tali sono quelle dei protossidi di ferro, di manganeso e di stagno. Si formano dei cromiti di perossido.

2117. D'ordinario viene qui classificato il principale minerale di cromo noto sotto il nome di *cromato di ferro*, di *cromito di ferro* o di *ferro cromato*. La sua natura è ancora mal nota, per cui si possono fare delle supposizioni che indicheremo in seguito. È stato detto che questo minerale era identico al precipitato formato da un cromato alcalino in uno sale di protossido di ferro, ma basta di paragonare i risultamenti delle analisi del ferro cromato naturale colla composizione che il calcolo assegna al composto od al miscuglio che si precipita colla reazione dei due sali per convincersi che questa asserzione non è fondata.

Checchè ne sia della natura del ferro cromato, contiene sempre del cromo, del perossido di ferro, dell'allumina e della silice. È poco attaccabile dagli acidi e non cede che con difficoltà all'azione degli alcali, o del nitro a color rosso prolungato. Il ferro cromato si sciolge nel modo seguente.

Si riduce in polvere con grande diligenza e si stempera la polvere nell'acqua, per estrarne per decantazione le parti più tenaci. Si mescola questa polvere fina con due volte il suo peso di nitro ed una volta il suo peso di potassa caustica. Si riscalda il miscuglio per due ore in un crocinolo d'argento. Si lissivia la massa coll'acqua che lascia un residuo formato di minerale intatto, di perossido di ferro e di silicato acido d'allumina e di potassa. Il liquore contiene del cromato di potassa del silicato e dell'alluminato di potassa non che un eccesso di potassa.

Per analizzare il residuo lo si mette in contatto coll'a-

cido idroclorico indebolita che discioglie la potassa, l'allumina, il perossido di ferro ed anche la silice. Non rimane dunque che il minerale non intaccato, che si raccoglie e si pressa. Si separa l'allumina, l'ossido di ferro e la silice coi mezzi ordinarij.

Il liquore che contiene il cromato, il silicato e l'alluminato di potassa deve essere saturato con diligenza coll'acido nitrico. L'allumina si depona pura. Si evapora a secco e si riprende coll'acqua; rimane un residuo formato di silice e di un poco di allumina. Si aggiunge al liquore dell'acido idroclorico e dell'idrozolfato di ammoniaca, sino a che l'acido cromico sia ricondotto allo stato di ossido di cromo. Si fa bollire e si filtra per separarne lo zolfo. Si precipita finalmente l'ossido di cromo coll'ammoniaca.

Sonvi almeno due varietà di ferro cromato; quello del Var e quello d'America.

2118. Il ferro cromato del Dipartimento del Var incontrasi in masse amorfe, di color bruno nerastro con lieve splendor metallico; segna il vetro e non esercita alcuna azione sull'ago calamitato. La sua polvere è grigia; la sua densità è eguale a 4,03.

Il ferro cromato dell'isola a Vache presso San Domingo, vi si trova sulla spiaggia del mare, in istrati di due a tre centimetri misto colla sabbia bianca. Si è un piccolo ruscello che trasporta questa sabbia cromifera e che la depone al suo sbocco. Questa varietà di ferro cromato contiene molte sostanze mescolate. Vi si trova del ferro titanato che si può separare coll'ago calamitato. Col mezzo dell'acido idroclorico, si estraggono tutte le sostanze calcari. Finalmente colle lavature e la decantazione, si estraggono tutte le sostanze terrose. Il ferro cromato puro è allora in grani piccolissimi, cristallizzato in ottadri regolari, di un nero puro, splendente come il carbon fossile. Contiene

	Del Var.	Dell'Isola a Vaches.	Di Slesia.
Ossido di cromo .	37	37,0	32,3
Perossido di ferro	35	36,0	41,0
Allumina . . .	21	21,5	16,0
Silice	2	5,0	8,0
	95	99,5	97,3

In queste varietà l'ossido di cromo, l'ossido di ferro, e l'allumina contengono eguali quantità di ossigeno. Si

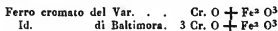
potrebbe supporre con bastante verosimiglianza che il cromo vi si trovi in uno stato d'ossidazione particolare ed analogo al protossido di ferro. Questo minerale corrisponderebbe così per la sua composizione al ferro ossidulato ed alla franklinite di cui ha d'altronde la forma cristallina. L'allumina ed il perossido di ferro farebbero le funzioni di acido e l'ossidulo di cromo quello di base.

2119. Evvi in natura un'altra varietà di ferro cromato e si è quella che si trova a Baltimora a Chestercontz in Pensilvania e nei monti Ourali. A Baltimora, questo ferro cromato si presenta in masse separate od in grossi grani amorfi impastati con una steatite bianca o verdastra. È nero grigio, possiede uno splendore analogo a quello dell'antracite; la sua frattura è imperfettamente lamellosa. Contiene

	Baltimora.	Ourali.	Siria.
Ossido di cromo .	51,6	53,0	55,5
Perossido di ferro	35,0	34,0	33,0
Allumina . . .	10,0	11,0	6,0
Silice	3,0	1,0	2,0
	99,6	99,0	96,5

In questa varietà, le quantità di ossigeno dell'allumina dell'ossido di ferro e dell'ossido di cromo sono come i numeri 1, 2, 3, oppure 3, 6, 9. Supponendo il cromo allo stato di ossidazione particolare di cui si parla, questo minerale si avvicinerebbe per la sua natura all'ossido di ferro delle battiture.

Ecco per rendere più chiara questa cosa, le formole che mi sembrano le più verosimili.



L'esistenza di un ossido di cromo corrispondente al protossido di ferro non ha cosa alcuna di inverosimile. Rimane del resto ben inteso che il perossido di ferro può essere rimpiazzato in questi composti dall'allumina, come ciò accade in effetto.

Analisi delle sostanze cromifere.

2120. La presenza del cromo è sempre facile a verificarsi a causa dell'azione che la potassa ed il nitro eser-

citano su di esso e del color giallo intenso del cromato che ne risulta. Il cromato di potassa così ottenuto si riconosce d'altra parte col mezzo dei caratteri proprj dei cromati.

Il cromo si dosa allo stato di protossido oppure a quello di cromato di barite e di piombo.

È meglio dosarlo allo stato di protossido per la difficoltà che si incontra nel formare i cromati insolubili in uno stato di saturazione costante ed a causa della poca solubilità del cromato di barite. Per dosare il cromo allo stato di protossido, si possono adoperare diversi mezzi. Nelle soluzioni si riconduce l'acido cromico col mezzo di un misenglio di alcool e di acido idroclorico, allo stato di protossido, che si fa precipitare in seguito coll' ammoniaca o coi carbonati alcalini. Quando si vuol dosare coi cromati, se il liquore contiene il cromo allo stato di acido, si neutralizza e si precipita cogli acetati di barite o di piombo.

CAPITOLO XVI.

URANO. COMPOSTI BINARI E SALINI DI QUESTO METALLO.

2121. L'URANO è stato scoperto nel 1787. Klaproth è il primo chimico che lo ha riconosciuto, esaminando un minerale designato sotto il nome di *pechblenda*, procedente dalla miniera di Johangeorgenstadt, in Sassonia. Lo aveva ottenuto allo stato metallico colla calcinazione del suo ossido in un crociuolo brascato. È probabile che sia un carburo d'urano. Questo prodotto non era fuso, ma offriva una massa porosa che aveva l'apparenza metallica del ferro. Bucholz trattando l'ossido col carbone ha egualmente ottenuto una massa grigiastria e di un debole splendor metallico. Operando in tal modo, non si ottiene nella maggior parte de' casi che una massa nera composta di piccoli grani di un debole splendore che danno una polvere color cioccolata; questo probabilmente è un carburo d'urano.

Arfwedson poi e Lecanu, nello stesso tempo hanno ridotto l'ossido d'Uranio col gas idrogeno a color rosso. Essi hanno ottenuto una polvere di color bruno oscuro. La riduzione si opera facilmente e con igitazione. Per sapere se questo costituiva l'urano metallico, Arfwedson ha procurato di ottenere lo stesso risultamento con combinazioni non contenenti ossigeno: vi è giunto col decomporre coll' idrogeno il cloruro doppio d'urano e di

potassio. La decomposizione è sempre imperfetta. Una parte dell' urano si riduce, ma rimane molto cloruro d' urano col cloruro di potassio.

L' urano così ottenuto è in grani ottaedri regolari, grigio carico, e di splendor metallico; alla lente sembrano leggermente trasparenti sui lembi. Il loro colore sembra allora di un bruno rossastro. La loro polvere ha lo stesso colore.

Berzelius ottiene questo metallo coll' ossalato neutro d' urano che, riscaldato in vasi chiusi, dà del metallo e dell' acido carbonico.

2122. L' urano si ottiene dunque facilmente allo stato metallico. Ma la sua estrema infusibilità non permette di ridarlo in un bottone. È un poco trasparente; è assai combustibile, si abbrucia all' aria a calor rosso, e si trasforma in protossido. Alla temperatura ordinaria l' aria anche umida esercita poca azione su di lui. Gli acidi zolfurico ed idroclorico non hanno azione su di lui. L' ossido nitrico e l' acqua regia lo disciolgono facilmente, e lo riducono al massimo d' ossidazione. La soluzione nell' acido nitrico è rapidissima, perchè di tutti i metalli si è quello che richiede meno ossigeno per ossidarsi. Non decompone l' acqua pura, ma questa decomposizione ha luogo col sussidio di un acido.

2123. Si conoscono almeno cinque minerali d' urano. 1.° L' ossido nero o pechblenda; 2.° l' idrato di deutossido; 3.° L' uranite gialla o fosfato doppio d' urano e di calce; 4.° la chalkolite od uranite verde o fosfato doppio di urano e di rame; 5.° una combinazione di urano e d' acido tantalico. Trovasi anche dello zolfato di deutossido.

Protossido d' urano.

2124. Questo protossido si presenta sotto forma polverosa qualche volta cristallina. È di color grigio nero con un aspetto metallico quando è stato riscaldato fortemente. Ridotto in polvere è verdastro. È infusibile. Calcinato si discioglie difficilmente nell' acido zolfurico ed idroclorico diluito con acqua; ma coll' ebollizione, si discioglie completamente in questi acidi concentrati. Si discioglie facilmente negli acidi ossigenanti. L' idrogeno zolfurato lo riduce col sussidio del calore; non ne risulta uno zolfuro, ma si forma dell' urano metallico dell' acqua e dell' acido zolforoso con un piccolo deposito di zolfo. Il potassio lo riduce. Il protossido rassomiglia molto al metallo; si comporta come lui cogli acidi e coi corpi ossigenanti.

L'idrato di protossido è verde grigiastro, fioccoso. Assorbe facilmente l'ossigeno dell'aria, e diviene giallo passando allo stato di idrato di deutossido. Presenta un fenomeno molto singolare. Bollito nell'acqua privata d'aria colla ebollizione, abbandona la sua acqua; allora si discioglie più difficilmente negli acidi ossigenanti ed è quasi insolubile negli altri. Si è l'ossido metallico il meno ossigenato. Consta di

1 at. urano	2712	96,42
1 at. ossigeno	100	3.58
	2812	100,00

Si prepara col calcinare l'urano molto diviso in contatto dell'aria od anche dell'ossigeno. L'ossido formato è sempre un protossido. Il signor Arfwedson lo ottiene anche col decomporre l'idrato di deutossido od il percarbonato col mezzo del calore. Ma la presenza di un poco d'alcali impedisce questa decomposizione. Non riesce bene che col nitrato d'uranio purissimo che si decompone col fuoco. Riesce con maggiore sicurezza col calcinare l'uranato d'ammoniacq in vasi chiusi. Si sviluppa dell'acqua, dell'azoto e dell'ammoniacca. Rimane del protossido.

Evvi qualche incertezza sulla natura di questo ossido, come anche su quella delle principali combinazioni dell'urano.

Perossido d'urano.

2125. Il perossido d'urano fa le funzioni di base e quelle di acido. La sua tendenza ad unirsi colle basi ed a combinarsi cogli acidi è anche tale che è quasi impossibile di ottenerlo isolato per precipitazione. D'altra parte, si riduce così facilmente che non si può prepararlo colla decomposizione del suo nitrato, del suo carbonato od anche del suo idrato.

Non venne ancora ottenuto allo stato puro e secco.

L'idrato, cui dà origine, è giallo carico assai splendido. Si ottiene coll'esporre all'aria dell'idrato di protossido ben lavato da prima con acqua bollita. Se si lavasse questo idrato con acqua aerata prima che fosse stato sottratto alla presenza dell'eccesso d'alcali precipitante, si avrebbe un uranato di questo alcali misto coll'idrato di perossido. Precipitando una soluzione di perossido d'ura-

no con una base, non si ottiene un idrato, ma un uranato di questa base.

L'idrato di perossido non dà del perossido colla calcinazione a calor rosso; passa al protossido; a più forte ragione a calor bianco. Si combina bene cogli acidi e forma dei bellissimi sali doppj colle basi alcaline. Allo stato d'idrato, assorbe gli alcali, e forma con essi dei sali di un bellissimo color giallo. Questi uranati rassomigliano all'idrato, in quanto al colore ed all'aspetto. Hanno la proprietà di passare a traverso al filtro quando vengano lavati con acqua pura. Laonde nelle analisi bisogna adoperare delle soluzioni di sale ammoniaco per le lavature, e ad onta di ciò si perde ancor sempre una parte del perossido d' urano.

L'idrato di perossido d' urano è solubile nei carbonati alcalini e specialmente nei bi-carbonati. Quando le soluzioni sono concentrate, lasciano deporre dei cristalli di carbonato doppio che non si disciolgono facilmente. Quello d'ammoniaca in particolare, non si discioglie che col mezzo di un grande eccesso di carbonato d'ammoniaca. Una soluzione d' urano nel carbonato d'ammoniaca si decompone in parte coll'ebollizione e fornisce un deposito giallo che è un sotto-carbonato d' urano e d'ammoniaca.

1126. Arfwedson ha ritrovato tra le quantità di ossigeno del protossido e del dentossido ora il rapporto di 2 a 3, ora quello di 3 a 5; ciò che lascia del dubbio sulla composizione dell'ultimo, poichè la composizione del protossido è meglio stabilita. Credo che il primo rapporto sia il più probabile dietro le analisi dei sali d' urano fatti da Bucholz.

Il perossido d' urano conterrebbe nella prima supposizione

2 at. urano	5424	94,73
3 at. ossigeno	300	5,27
	5724	100,00

Il perossido d' urano si unisce colla silice e forma dei silicati doppj, di color topazzo e gialli ranciati. Da questo ultimo colore alla temperatura delle muffole da porcellana. Riscaldato di più, diviene bruno, indi nero. Per avere un nero perfetto, vi si aggiunge un colore azzurro, per es. quello di cobalto.

Si adopera questo perossido nella pittura sulla porcellana in Germania. In Francia se ne è fatto poco uso, sia

che si abbia trovato capriccioso il colore, sia che il suo prezzo paresse troppo elevato. Produce una bella tinta.

L'idrato di perossido incontransi in natura. È raro e può procedere dall'alterazione del pechblenda all'aria.

2127. *Pechblenda*. Si trova questo minerale a Johangeorgstadt in Sassonia, a Joachimsthal in Boemia ed a Koenigsberg in Norvegia. È compatto, amorfo, nero, grigiastro avente spesso lo splendor metallico. Rassomiglia ad uno schisto de' carboni fossili. La sua densità varia da 6,4 a 7,5. È quasi sempre accompagnato d'argilla bituminosa, di carbonati di calce e di magnesia, di pirite qualche volta arsenicale, di pirite cuprea, di galena, di blenda, di mispickel, d'argento zolfurato, di carbonato di ferro e d'ossido di ferro.

È quasi intaccabile dall'acido idroclorico, che discioglie la calce, la magnesia, l'ossido di ferro. L'acido nitrico lo intacca facilmente, e discioglie l'urano e gli altri metalli ossidabili. L'acqua regia agisce nello stesso modo. Vi sono dei pezzi di pechblenda ben diversi gli uni dagli altri; ciò che si concepisce facilmente poichè si è un miscuglio e non già una combinazione chimica. Ecco un esempio di composizione secondo Klaproth:

Protossido d' urano	86,5
Protossido di ferro.	2,5
Galena	6,0
Silice	5,0
	100,0

Ma lungi di attenersi a questa analisi, fatta senza dubbio sopra un pezzo scelto, bisogna sempre credere che il composto sia più complicato, ed ammettere nella pechblenda la presenza del rame, dell'arsenico, dell'argento, del ferro, dello zinco, del cobalto e forse del niccolo. La proporzione del protossido d'urano è molto variabile, poichè se ne estrae qualche volta meno del 50 per 100. Arfwedson non ne ha ottenuto che 65 per 100.

2128. È sempre dalla pechblenda che si estrae l'urano. Il processo il più semplice è quello stato posto in uso dal signor Arfwedson. Questo abile chimico discioglie il minerale nell'acqua regia col sussidio di un dolce calore. Quando la soluzione della sostanza è compiuta, agginge al liquore un poco di acido idroclorico e lo diluisce con acqua. Precipita il piombo, il rame e l'arsenico coll'idrogeno zolfurato. Si ottiene al principio un preci-

pitato bruno carico formato di zolfuro di rame, di piombo e d'arsenico; ma alla fine il precipitato passa al giallo e consta di zolfuro d'arsenico puro.

Il liquore ritiene ancora del ferro, del cobalto e dello zinco. Il signor Arfvedson filtra il liquore per separarne gli zolfuri. Fa bollire il liquore chiaro per espellere l'eccesso di gas idrogeno zolfurato, e vi aggiunge dell'acido nitrico per perossidare il ferro. Vi si versa del carbonato di ammoniaca in eccesso che fa precipitare il perossido di ferro e le terre, e che ridiscioglie soltanto l'urano, il cobalto e lo zinco. Si filtra per isbarazzarsi del deposito. Si separa l'urano col far bollire il liquore sin che seguita a svilupparsi del carbonato di ammoniaca. Una parte del cobalto rimane nel liquore, ma una parte ed anche l'ossido di zinco si precipitano nello stesso tempo dell'urano. Si raccoglie questo deposito sopra un filtro e si termina l'operazione col calcinare il precipitato e col trattarlo coll'acido idroclorico indebolito e freddo che si lascia in digestione per alcuni giorni sulla sostanza.

Colla calcinazione, il deutossido d'urano giallo si ritrova ricondotto allo stato di protossido verde carico; perde la sua solubilità nell'acido idroclorico, mentre gli ossidi di cobalto e di zinco possono ancora essere disciolti con questo acido. Si discioglie ciò non ostante un poco d'urano, ma solo la porzione che, essendo combinata col cobalto e collo zinco sotto forma di uranato, è stata garantita con ciò dall'azione del calore.

2129. Per isbarazzarsi di alcune delle sostanze che entrano nella composizione della pechblenda, si tratta spesso questo minerale porfirizzato coll'acido idroclorico molto diluito che discioglie la calce, la magnesia, molto ferro ed una parte dell'allumina, ed anche una piccola quantità d'urano, che si trascura; si lava il residuo a grande acqua e si sottopone in seguito all'azione dell'acqua regia e dell'acido nitrico, come si praticava altre volte.

Ecco infatti l'antico metodo di trattamento. Si fa bollire la pechblenda depurata coll'acido nitrico diluito col suo volume di acqua sino a che continua a svilupparsi del deutossido d'azoto. Quando la pechblenda è disciolta nell'acido nitrico si evapora a siccità; il nitrato di ferro viene decomposto. Riprendendo coll'acqua bollente, l'arseniato di perossido di ferro ed una parte del ferro allo stato di perossido rimane sotto forma di una polvere gialla bruna insolubile. Si può separare dal liquore il restante del perossido di ferro col carbonato d'ammoniaca versato goccia a goccia, ma il liquore ne ritiene ancora qualche

volta una piccola quantità. Per separare il piombo ed il rame che vi si trovano si fa passare una corrente d'idrogeno zolfurato di cui in seguito si espelle l'eccesso colla esposizione all'aria o colla ebollizione; il ferro, se ve n'è, viene ricondotto al minimo di ossidazione. Si aggiunge un poco di acido nitrico e si evapora di nuovo. Ridisciogliendo il residuo, lo si sbarazza da una nuova quantità di ferro. Finalmente si fa cristallizzare il liquore che fornisce del nitrato d'urano. I cristalli separati dall'acqua madre possono servire a preparare i diversi composti d'urano.

In luogo di far cristallizzare si potrebbe trattare col carbonato d'ammoniaca, e coll'acido idroclorico come lo ha fatto il signor Arfwedson, poichè il liquore non contiene che del ferro, del cobalto, dello zinco e dell'urano. È evidente che il processo del signor Arfwedson è più semplice di quello che si è descritto.

2130. L'analisi della pechblenda è complicatissima. Si distilla al principio in una piccola storta di porcellana per dosare l'acqua. Questa è d'ordinario accompagnata da un poco di prodotti bituminosi.

Si riduce in seguito la pechblenda in polvere finissima e si mette in digestione coll'acido idroclorico che discioglie la calce, la magnesia, un poco d'allumina e d'ossido di ferro. Il liquore si analizza coi processi ordinarij.

Si fa bollire il residuo coll'acido nitrico puro sino a che l'azione cessa. Si ottiene in tal modo un liquore carico di molti metalli, ed un residuo siliceo. Questo deve essere essiccato, pesato, indi arrostito per abbruciare lo zolfo che contiene. Si pesa di nuovo per conoscere il peso dello zolfo. Il prodotto residuo deve allora essere intaccato colla potassa in un crociuolo d'argento, ed esser fatto l'oggetto di una analisi particolare semplicissima, poichè non si ha che della silice, dell'allumina, dell'ossido di ferro, e forse della calce e della magnesia.

Il liquore acido contiene dell'argento, del piombo, del rame, dello zinco, del cobalto, del ferro, dell'urano e dell'acido arsenico. Si separa l'argento coll'acido idroclorico; il piombo coll'acido zolfurico e colla evaporazione.

Si fa passare in seguito nella sostanza ridisciolta nell'acqua e resa acida con una quantità conveniente di acido idroclorico, una corrente d'idrogeno zolfurato che precipita dello zolfuro di rame, dello zolfuro d'arsenico e dello zolfo. Questo deposito, essendo raccolto, si discioglie lo zolfo e lo zolfuro d'arsenico col mezzo dell'i-

drozolfato di ammoniaca. Lo zolfuro di rame rimane solo. Si converte lo zolfuro d'arsenico in acido arsenico ed in arseniato di ferro per dosarlo.

Il liquore che ha subita l'azione dell'idrogeno zolfurato viene fatto bollire da prima solo, indi coll'acido nitrico che perossida il ferro. Lo si sbarazza dal ferro col mezzo del carbonato di ammoniaca instillato goccia a goccia. Si filtra e si fa evaporare dopo di avere aggiunto bastante quantità di acido zolfurico per trasformare tutti i nitrati in zolfati. Questi, dopo essiccati, si calcinano in un crociuolo di platino. Lo zolfato d'urano si riduce in protossido, quello di zinco in sottozolfato, quello di cobalto non si altera. Lo zolfato di ammoniaca si trasforma in prodotti volatili.

Il residuo viene posto in digestione coll'acido idroclorico debole che discioglie gli zolfati di zinco e di cobalto. Rimane dunque del protossido di urano puro.

Finalmente si versa nel liquore un eccesso di potassa e vi si fa passare una corrente di cloro. Il cobalto si converte in perossido insolubile e lo zinco in cloruro solubile.

Protocloruro d'urano.

2131. Non si cristallizza ed è deliquescente. Il suo colore è verde bottiglia, non persiste a lungo in contatto dell'aria e passa al verde grigiastro in conseguenza della formazione del perossido d'urano.

Questo protocloruro si ottiene col disciogliere il protossido nell'acido idroclorico. La soluzione non ha luogo che con difficoltà. Il liquore evaporato non fornisce cristalli.

Percloruro d'urano.

2132. Non è cristallizzabile ed è deliquescente, quando è puro. Si ottiene col trattare il protossido d'urano coll'acqua regia. Questo cloruro si discioglie nell'etere zolfurico. La soluzione si altera alla luce e si converte in acido idroclorico ed in protocloruro.

Questo composto fa le funzioni di acido, si unisce ai cloruri alcalini e forma dei cloruri doppi che si cristallizzano in tavole rettangolari. Riscaldato a rosso, il cloruro doppio d'urano e di potassio perde tutta la sua acqua ed allora serve ad ottenere il metallo. Un calore più intenso lo decompone quando si opera sotto l'influenza dell'aria, e si ottiene dell'uranato di potassa.

Il cloruro doppio d'urano e di potassio non è facile a prepararsi. In una soluzione di cloruro d'urano, si aggiunge del cloruro di potassio in grande eccesso e si fa cristallizzare. Si ottiene ad un tempo, dei cristalli di cloruro doppio e dei cristalli di cloruro di potassio che si separano meccanicamente. Questa separazione è penosissima perchè i cristalli sono piccoli. Quando non si aggiunge bastante quantità di cloruro di potassio, il liquore non si cristallizza.

Perbromuro d'urano.

2133. Facendo bollire l'urano col bromo e coll'acqua, ne risulta un bromuro d'urano. I liquori filtrati sembrano privi di colore e divengano gialli colla concentrazione; quando sono sufficientemente evaporati, si cristallizzano col raffreddamento. L'acido idro-bromico discioglie il deutossido d'urano, e forma ancora questo bromuro.

I cristalli di bromuro d'urano sono in aghi appiattiti di color giallo, molto deliquescenti e di un sapore stiptico. Questo bromuro, essiccandosi al fuoco, acquista un colore rauciato: elevando la temperatura, si sviluppa dell'acido idrobromico: e se è spinta sino a rosso per qualche tempo, si hanno dei vapori di bromo che sfuggono e dell'ossido d'urano che rimane nel tubo in cui si opera,

Versando dell'ammoniaca nella sua soluzione, si precipita del deutossido d'urano.

Zolfuro d'urano.

2134. Il signor Eurico Rose ha ottenuto questo zolfuro col far passare il vapore dello zolfuro di carbonio sopra uno degli ossidi di urano contenuto in un tubo di porcellana riscaldato a rosso. È color grigio di piombo carico e acquista lo splendor metallico collo strofinamento. Viene poco intaccato dall'acido idroclorico; lo è facilmente dell'acido nitrico e dall'acqua regia; la sua composizione corrisponde a quella del protossido. Questo zolfuro arrostito si cangia in protossido.

Perzolfuro d'urano.

2155. Si ottiene in via umida, ma allo stato d'idrato, decomponendo un sale giallo d'urano con un idrozolfato. Si forma un precipitato nero. Se si ha avuto cura al principio di ben lavare questo precipitato, si ot-

tiene una massa nera che, essiccata all'aria, non è più che un miscuglio di zolfo e di protossido.

Il perzolfuro secco si prepara col mezzo dei perzolfuri alcalini. Si ottiene col fondere uno degli ossidi d'urano con un perzolfuro o con un alcali e con zolfo in un crociuolo. Si lissivia la massa ed il perzolfuro si depone. Ha una apparenza micacea. Si discioglie negli idrozolfati alcalini. Si discioglie anche negli acidi ossigenanti. Non vi è sviluppo d'idrogeno zolfurato, ma formazione di un sale di protossido e deposito di zolfo.

Ossizolfuro d'urano.

Questo ossizolfuro si forma col trattare l'idrato di deutossido in sospensione nell'acqua coll'idrogeno zolfurato. Se non se ne fa giungere a sufficienza, si ottiene l'ossizolfuro che si riconosce al suo colore ranciato. Si può far passare anche una corrente d'idrogeno zolfurato sopra un uranato.

Sali d'urano.

I sali d'urano sono ora a base di protossido, ora a base di perossido. I primi sono poco noti, gli ultimi sono stati studiati meglio.

2136. *Sali di protossido.* I sali di protossido sono di un color verde intenso, difficilmente cristallizzabili. Esposti all'aria, si ingialliscono e passano a poco allo stato di sali di deutossido. I corpi ossigenanti, l'acqua regia; il cloro producono celeremente questo effetto. Gli alcali danno nei sali di protossido, un precipitato verde grigiastro, insolubile in un eccesso di alcali.

Il carbonato di ammoniaca vi forma un precipitato solubile in un eccesso di questo carbonato.

I sali di protossido possono facilmente essere ricondotti allo stato neutro e non agiscono allora più sui colori.

2137. *Sali di deutossido.* Sono di un bel color giallo, qualche volta leggermente verdastri; le soluzioni sono di raro neutre. Questi sali passano spesso allo stato di sali doppi; non si possono ottenere puri che col trattare il deutossido cogli acidi.

I sali semplici di deutossido si disossidano ed inverdisono sotto l'influenza della luce solare; i sali doppi non si alterano.

Gli alcali danno coi sali di deutossido d'urano un precipitato giallo d'uranato alcalino. I carbonati danno un

precipitato giallo di cedro che ridisciolgono formando un sale doppio. L'idrogeno zolfurato non intorbida punto le soluzioni di urano e non le riconduce allo stato di protossido. I metalli non le fanno precipitare.

Vi si forma un deposito nero cogli idrozolfati. Si ottiene un precipitato rosso di sangue caratteristico col cianuro giallo di potassio e di ferro. Queste soluzioni precipitano in giallo pallido coi fosfati, in bianco giallastro pallido cogli arseniati. Danno un precipitato di un bellissimo color giallo cogli arseniti. Gli ossalati non le intorbidano.

I sali di deutossido hanno una grande tendenza a formare dei sali doppi più belli, più permanenti dei sali semplici; specialmente quelli che si ottengono coi sali alcalini. Il calore decompone totalmente la maggior parte dei sali semplici di deutossido, ed in parte soltanto i sali doppi.

Si preparano questi sali coll'idrato di deutossido e cogli scidi, od anche coll' esporre all' aria i sali di protossido. I sali di deutossido possono anche prepararsi quasi tutti coi sali di protossido nei quali si versa un poco di acido nitrico. Si fa bollire, e la sopraossidazione dell'ossido d' urano si effettua interamente.

Zolfato di protossido d' urano.

2138. Il protossido d'urano si discioglie nell'acido zolfurico concentrato. La soluzione al principio di un verde bottiglia, acquista a poco a poco una tinta più chiara e passa in fine al giallo grigiastro. Queste variazioni dipendono dalla trasformazione del protossido in perossido. Quando si evapora rapidamente il liquore recentemente preparato, si cristallizza in massa di color verde debole. I cristalli offrono un miscuglio di protozolfato e di perzolfato d' urano.

Zolfato di deutossido d' urano.

2139. È giallo, solubile nella metà del suo peso d'acqua bollente e in due terzi del suo peso d'acqua fredda. Si discioglie anche nell'alcool che ne prende in circa la ventesima parte del suo peso. La soluzione alcoolica esposta alla luce, produce dell'etere ed un deposito verde giallastro, insolubile, che sembra essere un sottozolfato di protossido. Lo zolfato di perossido d' urano si ottiene coll'aggiungere dell'acido nitrico ad una soluzione

di protossido nell'acido zolforico. Si fa bollire per espellere l'eccesso d'acido nitrico. Si può ottenerlo più facilmente ancora col trattare il deutonitrato coll'acido zolforico. Finalmente si forma direttamente, col trattare il deutossido d'urano od un uranato coll'acido zolforico. Questo sale non si cristallizza nemmeno quando il liquore sia ridotto a consistenza di siroppo; ma nella stufa può fornire dei piccoli prismi. Se si riscalda la massa essicata, essa lascia sviluppare dell'ossigeno, e si forma un sale di protossido d'urano. Contiene secondo Bucholz

Deutossido d' urano . . .	70
Acido zolforico.	18
Acqua.	12
	100

Lo zolfato di deutossido d'urano forma dei sali doppj assai numerosi. Quelli che esso produce collo zolfato di ammoniaca e coi zolfati alcalini sono gialli di cedro.

L'alcool decompone questi zolfati doppj impossessandosi dello zolfato d'urano e mettendo lo zolfato alcalino in libertà.

Zolfato di potassa e d'urano. Questo sale doppio è discretamente solubile nell'acqua; fornisce dei cristalli di un bel giallo di cedro. Al fuoco perde al principio la sua acqua di cristallizzazione, si fonde ad un debole calore rosso e si decompone bentosto acquistando una tinta verde che indica la formazione del protossido. È probabile che ad una temperatura molto elevata, darebbe un miscnglio di zolfato e di uranato di potassa. Questo sale del resto non si altera alla temperatura che può fargli perdere la sua acqua di cristallizzazione.

Si ottiene coll'aggiungere dello zolfato di potassa ad una soluzione di zolfato d'urano. Si otterrebbe senza dubbio aggiungendo dello zolfato di potassa e dell'acido zolforico ad una soluzione di nitrato d'urano. Si separa colla cristallizzazione dell'eccesso di zolfato d'urano.

Il signor Arfwedson vi ha ritrovato:

Perossido d' urano . . .	58,06
Potassa	13,26
Acido zolforico	28,68
	100,00

Zolfato d' urano e d' ammoniaca. Rassomiglia al precedente. Ad una temperatura elevata, si decompone lasciando del protossido.

Incontrasi in natura un sotto-zolfato di perossido. È rarissimo, rosso, cristallino e contiene dell'acqua di cristallizzazione.

Selenito di deutossido d' urano.

2140. Il sale neutro forma una polvere gialla di cedro, che al fuoco abbandona il suo acido con un poco di ossigeno, e lascia indietro dell' ossido verde. Il biselenito si forma colla soluzione del precedente nell' acido selenico. Forma coll' evaporazione una vernice giallo-pallida e trasparente. Essiccato interamente è bianco, opaco e cristallino.

Nitrato di perossido d' urano.

2141. Il nitrato semplice di deutossido si cristallizza facilmente in lunghi prismi rettangolari di un bel colore giallo. Questi cristalli sono efflorescenti in un' aria secca e deliquescenti in un' aria umida. Questo sale si discioglie facilmente nell' acqua che alla temperatura ordinaria, ne prende il doppio del suo peso, e che all' ebollizione lo discioglie in tutte le proporzioni. Quando viene riscaldato, subisce la fusione acquosa. Si decompone ad una temperatura poco elevata, si trasforma da prima in nitrito, secondo il signor Arfwedson, e quando la temperatura è sufficientemente elevata si converte in protossido. Forma diversi sali doppi.

Si ottiene il nitrato di perossido d' urano col disciogliere il protossido nell' acido nitrico.

Questo sale è notabilmente solubile nell' alcool che ne prende tre volte il suo peso, alla temperatura ordinaria. All' ebollizione, vi si discioglie in tutte le proporzioni. Riscaldato a lungo questo liquore si altera, si depona un sotto nitrato e si forma senza dubbio qualche acido organico. Colla distillazione si ottiene dell' etere nitroso e dell' etere acetico. L' etere zolforico discioglie il quarto del suo peso di questo sale ed il liquore è ancora più alterabile. La luce, dopo alcuni istanti, vi sviluppa un color verde. Il liquore prende l' odore dell' etere nitroso. Il nitrato d' urano contiene

Ossido d' urano . . .	61
Acido ed acqua . . .	39

100

Fosfato di perossido d' urano.

2142. Si ottiene facilmente il fosfato sesquibasico di perossido d' urano. Questo è un sale insolubile, giallo pallido simile al fiore di zolfo. Colorisce il vetro di borace in verde al dardo esterno della fiamma del cannello. È gelatinoso e solubile soltanto negli acidi potenti. Il signor Langier fa osservare che questo fosfato si discioglie nel carbonato di ammoniaca nell' egual modo come il suo ossido, e che ne viene precipitato egualmente colla ebollizione senza alterazione.

Sonovi in natura due fosfati doppij d' urano; l' uno a base di calce, l' altro a base di rame. Il fosfato d' urano dà in via secca dei fosfati doppij benissimo caratterizzati; alcuni sono di color verde smeraldo e si può sperare di scoprire con un esame attento di queste combinazioni dei bellissimi colori adattati per la pittura.

Uranite d' autun. Uranite gialla.

2143. Si è un fosfato doppio di urano e di calce. Era stato descritto come un idrato. Il signor Berzélius lo considerava come un uranato di calce. Trovasi in belle lamine gialle esagone e perlacee nelle rocce primitive di Saint Symphorien nei contorni di Autun, dove fu scoperto dal signor Chanipeaux, ingegnere delle miniere.

Il signor Langier ha provato che questo minerale è un fosfato doppio d' urano e di calce. Per analizzarlo lo discioglie nell' acido idroclorico, e separa la matrice colla filtrazione. L' ammoniaca in eccesso precipita il fosfato d' urano. Tutta la calce rimane nel liquore; la si precipita con un ossalato.

Il deposito formato dall' ammoniaca viene calcinato, pesato e trattato colla potassa in un crocinolo d' argento. La massa viene trattata coll' acqua, la quale discioglie l' eccesso di potassa ed il fosfato di potassa. Questo sale contiene tutto l' acido fosforico che si fa precipitare con un sale di calce. Il residuo non consta di ossido d' urano puro; ma bensì di uranato acidissimo di potassa. La piccola quantità di base che contiene ne fa variare di poco il suo peso. Ecco il risultamento della analisi:

Perossido d' urano . . .	55,0
Calce	4,5
Acqua	21,0
Silice, ossido di ferro . .	3,0
Acido fosforico	14,5
	98,0

Questa composizione corrisponde ad un atomo di fosfato sesquibasico di calce, a due atomi di fosfato sesquibasico d' urano ed a settantadue atomi di acqua.

Calcolite. Uranite verde.

2144. In questo minerale, il rame tien luogo atomo ad atomo, della calce nell' uranite gialla. Le due specie sono isomorfe e non diversificano che pel colore. Trovassi la calcolite nei terreni antichi di Cornovaglia. Incontrasi anche a Johann Georgenstadt ed a Rheinbreidenbach. Il suo colore varia dal verde prato al verde canario. È splendidissimo e perlaceo. Del resto, è lamelloso come la precedente. La sua densità è eguale a 3.

Il signor Berzelius credeva che questo minerale fosse colorato dall' arsenito di rame. Al cannello od al crociuolo brascato se ne ottiene in fatti un bottone metallico, bianco, fragile come l' arsenio e diffondente un poco d' odore. Questo è un fosforo di rame.

Philips, che ha riconosciuta pel primo la natura dell' uraniti, ha cercato inutilmente l'acido arsenico nella calcolite. Vi ha ritrovato :

Uranite di Cornovaglia.

Perossido d' urano	. 60,0
Ossido di rame	. . 9,0
Acido fosforico.	. . 15,3
Acqua.	. . . 13,8
Silice	. . . 0,5
	98,6

Per analizzare la calcolite, il signor Philips la discioglie nell' acido nitrico, che lascia per residuo la matrice selciosa. Fa bollire il liquore colla potassa caustica in eccesso; si decompongono in tal modo i fosfati di urano e di rame. Si filtra per raccogliere il deutossido di rame e l' uranato di potassa. Si satura la soluzione coll'acido acetico; l'acido fosforico che contiene si dosa col nitrato nentio di piombo. Il miscuglio di deutossido di rame e d' uranato di potassa deve essere ridisciolto coll'acido nitrico. La soluzione, trattata con un eccesso di ammoniaca, fornisce dell' uranato di ammoniaca insolubile. Dopo di averlo lavato, si calcina e si pesa allo stato di protossido. Il liquore che contiene il rame è portato all'ebollizione; vi si versa un eccesso di potassa, e quando

non perde più ammoniaca, si getta sul filtro. Si ha in tal modo del deutossido di rame. Per dosare l'acqua, si calcina una parte del minerale; la perdita è alquanto maggiore di quella che dovrebbe essere; il che dipende da ciò che il deutossido d'urano portandosi sull'ossido di rame per formare un uranato, si sviluppa coll'acqua, una parte di acido fosforico.

È probabile che si incontreranno diverse varietà di questi fosfati doppj in cui la calce od il rame saranno suppliti da altre basi analoghe.

Carbonato di protossido d'urano.

2145. Versando un carbonato alcalino in una soluzione di protossido d'urano, si ottiene un precipitato verde, solubile nel carbonato d'ammoniaca. Questo precipitato sembra essere un carbonato basico di protossido. Ha molta tendenza a formare dei sali doppj. Quando è a questo stato, è egualmente verde. Si cangia in carbonato di deutossido stando esposto all'aria. Il carbonato d'urano e d'ammoniaca dà del protossido puro colla calcinazione.

Carbonato di deutossido d'urano.

2146. Precipitando i sali d'urano coi carbonati alcalini; il precipitato che si forma è un sale doppio: lavandolo perde il suo acido carbonico ed alla fine attraversa i filtri; si deve aggiungere all'acqua del sale ammoniacco per impedire questo effetto.

Il perossido d'urano si discioglie nei carbonati alcalini e specialmente nei bicarbonati. Il liquore concentrato dà cristalli assai difficili a ridisciogliersi. Questi sono carbonati doppj ben caratterizzati.

Si fa anche facilmente il carbonato doppio d'urano e d'ammoniaca, d'urano e di potassa. Il carbonato doppio di ammoniaca, decomposto dal calore, dà del protossido, e quello di potassa fornisce un miscuglio d'uranato e di carbonato alcalino.

Silicati d'urano.

2147. I silicati semplici non sono noti; sono probabilmente infusibili. Gli ossidi d'urano si fondono cogli altri silicati. Il deutossido, col vetro bianco, dà un vetro bruno carico, qualche volta quasi nero. Le lamine sottili sono gialle per trasparenza. Posti sopra un fondo bianco,

è colore di topazzo. La polvere è di un bel giallo, specialmente quando il vetro contiene dell'ossido di piombo. Si può adoperare questo composto ad una temperatura bassa, al fuoco di Muffola, per dipingere sopra porcellana.

Ad un fuoco violento, il silicato d'urano serve a formare un nero sulla porcellana. Si aggiungono qualche volta due o tre centesimi di ossido di cobalto, per ottenere un bel nero; ma è difficile a farsi. Per ottenerlo, bisogna fondere ad una temperatura elevata la silice cogli ossidi di cobalto e d'urano; quest'ultimo si cangia in protossido. Unito coi silicati, il protossido d'urano non si riduce in un crociuolo brascato alla temperatura dei saggi di ferro, mentre viene ricondotto allo stato metallico dall'idrogeno a rosso nascente.

Uranati.

2148. Il perossido d'urano fa evidentemente le funzioni di un acido debole e forma degli uranati ben caratterizzati. Queste combinazioni sono spesso indecomponibili a calor rosso, che farebbe passare allo stato di protossido il deutossido isolato.

Il calor bianco decompone alcuni uranati. È senza azione sugli uranati terrosi. Gli uranati essiccati ed anche calcinati si disciolgono negli acidi forti. L'idrogeno li riduce quando la base è riducibile. Si forma un uranuro metallico. Se resiste, il deutossido passa qualche volta allo stato di protossido, e si ha un'uranite; coll'uranato di barite, si ottiene dell'urano e della barite. Gli uranati umidi sono solubili nei carbonati alcalini.

Precipitando l'urano, ed un altro ossido coll'ammoniaca, si ha un uranato doppio a base di alcali e di ossido. Gli uranati semplici sono difficilissimi ad ottenersi. La composizione degli uranati neutri è tale che vi è tre volte più ossigeno nell'acido che nella base.

Gli uranati alcalini e terrosi sono gialli ranciati. L'uranato di potassa e quello di soda, si ottengono col decomporre il carbonato doppio d'urano e di potassa o di soda col calore. L'uranato d'ammoniaca si prepara col decomporre con questo alcali i sali di deutossido d'urano. Si decompone col calore. Si può essiccarlo alla temperatura dell'acqua bollente.

Riducendo coll'idrogeno gli uranati che hanno per base degli ossidi facilmente decomponibili, si ottengono delle leghe, e qualche volta solo dei miscugli sotto forma di polvere grigia piroforica. Si possono decomporre gli ura-

nati alcalini coll' idrogeno ; si ottiene dell' urano mescolato colla base alcalina ; ma la polvere è talmente piroforica che si infiamma tosto all' aria.

Facendo subire la stessa operazione all'uranato di piombo , si ottiene una lega piroforica od almeno assai combustibile di piombo e d' urano.

Analisi delle sostanze uranifere.

2149. L' urano che agisce come base e come acido , è assai difficile a dosarsi. Attualmente viene dosato allo stato di protossido riscaldato a bianco ; forse si potrebbe far uso degli uranati di potassa e di soda quando si conosceranno meglio le circostanze della loro formazione. I fosfati , gli arseniati potranno servire egualmente.

Cogli idrozolfati , viene separato dagli alcali e dalle terre alcaline. Bisogna lavare il precipitato lungi dal contatto dell' aria , arrostarlo , e riscaldarlo a bianchezza per convertirlo in protossido d' urano. Col carbonato di ammoniaca in eccesso , si discioglie il perossido d' urano e si separa dalle terre e dagli ossidi metallici che non vi sono solubili.

L' idrogeno zolfurato non precipita l' urano dalle sue soluzioni , e quindi si può mettere a profitto questa proprietà per separare dall' urano tutti i metalli , le cui soluzioni vengono decomposte da questo gaz.

L' acido ossalico forma col deutossido d' urano un sale solubile , ciò che permette di separarne tutti i metalli che formano degli ossalati insolubili.

Riscaldando un miscuglio di perossido di urano con un ossido riducibile col carbone , si può operare la separazione per via secca. Si mescola la sostanza con tre o quattro volte il suo peso di vetro terroso, in un crociuolo brascato , si riduce in tal modo l' ossido riducibile , e si riconduce l' urano allo stato di protossido.

L' urano può separarsi da più metalli coi carbonati alcalini che lo fanno precipitare pel primo.

Il signor Berzelius per separare l' ossido d' urano colla calce , discioglie queste basi nell' acido idroclorico ; e versa nel liquore un miscuglio di alcool e d' acido zolfurico. La calce si precipita allo stato di zolfato , che si lava con alcool indebolito.

Il perossido d' urano e l' allumina si separano col mezzo del carbonato d' ammoniaca aggiunto goccia a goccia. Il deutossido d' urano si precipita pel primo.

Si separa l' urano dal ferro , evaporando a secco i loro

nitratì, e riprendendo coll' acqua; si separa in tal modo tutto l' ossido di ferro. Bisogna riscaldare dolcemente, agitare continuamente, ed al bisogno reiterare più volte l' operazione. Quando l' urano ed il ferro sono entrambi allo stato di perossido, si precipita con un carbonato in eccesso che ridiscioglie l' urano. Se il ferro è allo stato di protossido e l' urano a quello di deossido, si separano con un carbonato versato a poco a poco. Il ferro allo stato di protossido si precipita dopo l' urano.

CAPITOLO XVII.

RAME. COMPOSTI BINARJ E SALINI DI QUESTO METALLO.

1150. IL rame è uno dei metalli noti agli antichi; è stato posto in uso molto prima del ferro. Sin dai primi tempi storici, si trova menzionato il bronzo vale a dire, una lega di rame e di stagno, la cui durezza è tale che si è potuto farne uso per fabbricare degli strumenti taglienti o delle armi, in un' epoca in cui il ferro era ancora assai raro od anche prima che fosse conosciuto.

Il rame possiede un color rosso particolare; ha un odore ed un sapore sensibile e disagiatale; tutte le sue preparazioni sono velenose. La sua densità varia; quando è stato fuso, è di 8,788, e quando è stato malleato diviene eguale a 8,878.

Si è incorso spesso in errore circa la vera densità del rame, perchè si sono ritenuti come pori dei rami contenenti del protossido. Berzelius ha ritrovato le densità seguenti;

Rame fuso	8,83
Id. in cilindri grossi due linee	8,946
Id. in cilindri laminati	8,958

La sua densità aumenta colla malleazione, aumenta anche colla sua purezza. La densità del rame rosetta assai carico di protossido è qualche volta di 8,5 soltanto.

Il rame è malleabile a caldo ed a freddo. Si è dopo il ferro, il metallo il più tenace, ma lo è meno del platino. Si fonde a 27 gradi del pirometro di Wedgwood. Raffreddato lentamente si cristallizza in piramidi quadragolari. Quando viene esposto in vasi chiusi ad una temperatura molto elevata per molto tempo, non perde sensibilmente del suo peso. Il rame fuso in contatto dell' aria, si copre di un tenue stato di ossido di cui una parte può

essere assorbita dal rame e ne diminuisce le dntilità. Emette dei vapori quando il bagno è incandescente ed è in contatto coll'aria. Ma questi vapori che si condensano in una polvere rossa constano di piccoli globi di protossido con un nocciuolo metallico. È probabile che il movimento dell'aria ne determini la formazione.

Non si conoscono composti di rame e di carbonio; ciò non ostante il rame fuso in contatto col carbone diviene un poco agro, e si costuma di riscaldarlo all'aria per ridonargli la sua dntilità. Sembra dunque che si formi un poco di carburo che, essendosi disseminato nel metallo, vi produce un effetto analogo a quello che risulta dalla disseminazione di alcune tracce d'ossido nel rame.

Quando rimane per molto tempo esposto all'aria umida, si ossida e si copre di un miscuglio d'idrato e di carbonato idrato. Riscaldato a rosso, in contatto coll'aria, si copre di uno strato di protossido che si distacca in iscaglie le quali portano il nome di battiture di rame. Se si continua a riscaldare, si forma del deutossido. Il rame non decompone l'acqua in nessuna circostanza nè alla temperatura ordinaria nè ad una temperatura elevata; non può decomporsi col sussidio degli acidi.

Quando il rame è molto diviso, e venga toccato con un carbone acceso, prende fuoco ed abbrucia come l'esca; e se si fa l'esperienza nell'ossigeno puro, l'ignizione è viva; il rame si converte per intero in deutossido.

Gli acidi ossigenanti agiscono vivamente sul rame. L'acido nitrico lo discioglie con isviluppo di deutossido d'azoto; l'acido nitroso agisce nello stesso modo. L'acido zolforico concentrato intacca poco il rame anche col sussidio della ebollizione. Ma ciò dipende soltanto dalla circostanza che il rame forma uno zolfato poco solubile nell'acido zolforico concentrato; e che si copre il metallo con una crosta che la garantisce dall'azione dell'acido.

L'acido idroclorico diluito non agisce su di lui; bollente e concentrato, non agisce meglio, se il metallo è riparato dal contatto dell'aria. Gli alcali determinano l'ossidazione del rame col contatto dell'aria. L'ammoniaca specialmente esercita un'azione prontissima. Il tartrato acido, lo zolfato acido di potassa non che i corpi grassi producono lo stesso effetto, quando vi è contatto dell'aria.

Le soluzioni deboli di alcuni alcali possono ossidare il rame; perchè contengono dell'aria in soluzione, mentre le soluzioni saturate non contenendone, non hanno azione su di lui.

I due ossidi di rame vengono molto facilmente ridotti

dall'idrogeno ad una temperatura inferiore alla rossa. La materia prende fuoco. Si è con questo mezzo che si prepara il rame perfettamente puro. Il ferro e lo zinco li riducono egualmente per via umida o per via secca.

2151. Il rame rosso del commercio contiene delle sostanze straniere prima di essere stato passato al laminatoio; è sempre più puro dopo che ha subita questa operazione; a causa dei riscaldamenti ripetuti che gli si fanno subire; ossidandosi i metalli che lo accompagnarono. Contiene sempre del piombo e spesso dell'antimonio. Sembra che il rame perda della sua tenacità quando contiene delle tracce di piombo; laonde la proporzione del piombo è poco sensibile quando il rame è molto rosso e fornisce dei fili poco fragili.

Non vi è d'ordinario nemmeno un millesimo di piombo; qualche volta se ne trovano sino a quattro millesimi ed è raro che non ne contenga. In fatti, si aggiunge qualche volta del piombo al rame, nel momento in cui si fa fondere per convertirlo in rosetta. Si è specialmente quando è stato riscaldato troppo a lungo in contatto coll'aria e che è disposto a rappigliarsi troppo celeremente, che questa aggiunta è necessaria. Un millesimo di piombo basta per rendere il rame improprio per la fabbricazione del filo.

Il rame rosetta contiene sempre del protossido di rame. Il signor Margerin ha ritrovato sette per cento di protossido alla superficie dei pezzi e tre e mezzo per cento nell'interno.

Non è dunque così facile come si crederebbe di procurarsi del rame puro. La presenza del protossido e quella del carburo sono circostanze che vi si oppongono, senza parlare dei metalli che possono trovarvisi uniti.

Dobbiamo citare qui una osservazione curiosa ed importante. Il signor Berthier ha fatto l'analisi di un rame assai notevole per la sua malleabilità, e per la sua estrema dolcezza. Procedeva da una manifattura svizzera. Gli acidi vi mostrarono la presenza di tracce di ferro, ed una piccola quantità di sali di potassa e di calce; non si può supporre che la potassa e la calce vi si trovassero in natura. Si è dunque una lega di rame, di ferro, di calcio e di potassio nelle proporzioni seguenti.

Rame	99,12
Potassio	0,38
Calcio	0,33
Ferro	0,17

100,00

Il signor Berthier fa osservare che il ferro essendo più atto ad alterare che non a migliorare la qualità del rame, la grande malleabilità di questo procede senza dubbio dai metalli alcalini, e se la cosa è così, è assai probabile che il potassio solo produrrebbe lo stesso effetto. Il signor Berthier crede che per imitare questo prodotto, basterebbe fondere il rame di già raffinato entro crocioli con una piccola quantità di tartaro o con del carbone inaffiato con una soluzione di carbonato di potassa. Questo abile chimico fa osservare in appoggio della sua opinione che quando si vuole ottenere del rame dolcissimo per eseguire delle parti delicate da macchine lo si fa fondere entro crocioli a traverso di pezzi di carbone.

2152. Il rame si trova in molte specie minerali; il rame nativo; il rame zolfurato; il rame zolfurato argentifero; la pirite cuprea, che è uno zolfuro doppio di rame e di ferro; il rame grigio che contiene dell'antimonio, dell'argento, del bismuto e dell'arsenico allo stato di zolfuri. Si trova anche il rame ossidato; il deutossido di rame; lo zolfato di rame; l'ossicloruro di rame; il rame fosfato che contiene due specie formate di proporzioni diverse; il rame carbonato verde, il rame carbonato azzurro, ed il rame carbonato anidro; finalmente i rami arseniati.

Il rame fa dunque parte di molti minerali: questi si trovano d'ordinario nei terreni primitivi; ma se ne trovano pure nei terreni intermediari ed anche negli schisti bituminosi che fanno parte dei primi depositi del periodo secondario.

Il rame nativo incontransi in più miniere. È spesso cristallizzato in cubi od in ottaedri, e si presenta spesso anche in ramificazioni. Ha tutte la proprietà del rame preparato artificialmente. È sempre puro.

Protossido di rame.

2153. Il protossido di rame è rosso; trovasi in natura, e forma un idrato ranciato. Il protossido di rame è assai fusibile. Riscaldato in contatto coll'aria, assorbe dell'ossigeno e si cangia in deutossido, forma cogli acidi dei sali poco permanenti che tendono a decomorsi in sali di deutossido ed in rame metallico. L'acido idroclorico lo discioglie e lo trasforma in protocloruro. L'ammoniaca lo discioglie pure e forma una soluzione scolorata che acquista rapidamente all'aria una bella tinta azzurra. L'acido zolfurico ed anche l'acido nitrico indebolito

lo trasforma tosto in rame assai diviso ed in sali di deutossido di rame.

Il protossido di rame si ottiene col decomporre il protocloruro di rame colla potassa bollente, ed allora si depono sotto la forma di un idrato ranciato. Si può prepararlo anche col far bollire dell'acetato di rame collo zucchero. Il protossido di rame si depono in conseguenza della riduzione del deutossido col carbone dello zucchero. In questo caso, si ottiene cristallizzato in piccoli ottaedri regolari.

Il protossido di rame incontrasi nella natura; si è una delle varietà della miniera di rame che si lavora a Chessy presso Lione. Questo minerale è noto col nome di rame ossidulato. È lamelloso o capillare, opaco, qualche volta traslucido. Quando è ben cristallizzato, è quasi sempre puro; si presenta allora sotto forma di ottaedri regolari, che sono ora rossi e traslucidi, ora verdastri ed opachi. In questo ultimo caso, hanno subito un'alterazione che li ha trasformati in carbonato di deutossido. La densità dei cristalli i più puri è di 5,6. Il rame ossidulato è solubile nell'acido idroclorico. Si scioglie anche nell'acido nitrico, con sviluppo di gas nitroso.

Si trova una varietà di rame ossidulato che è in masse terrose di color mattone. Contiene molto perossido di ferro.

Il protossido di rame contiene

2 at. rame . .	791,3	88,78
1 at. ossigeno. .	100,0	11,22
	891,3	100,00

È adoperato per colorire il vetro in porpora, come si vedrà in seguito.

Deutossido di rame.

2154. Il deutossido di rame è bruno carico, quasi nero, senza splendore, e difficilmente fusibile. Viene ricondotto allo stato di protossido ed anche ridotto totalmente coi corpi combustibili ad una bassa temperatura. L'idrogeno lo riduce interamente ad una temperatura molto al disotto del rosso. La reazione ha luogo con sviluppo di luce. Il carbonio produce lo stesso effetto ad una temperatura poco elevata. Si sviluppa anche della luce, e se il miscuglio è ben fatto la riduzione produce una specie di esplosione. Le sostanze organiche, ricche di carbonio

e di idrogeno, reagiscono nello stesso modo. Ciò non ostante, la combustione del diamante non ha luogo senza difficoltà, col mezzo di quest'ossido. È igrometrico ed assorbe celeremente l'umidità dell'aria.

L'idrato di deutossido è azzurro e dotato di un sapore metallico disgustoso; è poco permanente; si decompone nell'acqua, perdendo la sua acqua di combinazione, e si cangia in deutossido bruno. È difficile di conservarlo allo stato azzurro. Quando si vuole averlo in questo stato, per adoperarlo nella fabbricazione delle carte dipinte, vi si fissa l'acqua col mezzo di alcune sostanze; si è in tal modo che si formano le false ceneri azzurre. La calce, l'allumina, la silice, l'alumina e la gelatina hanno questa proprietà. L'idrato esposto all'aria ne assorbe l'acido carbonico. Laonde le ceneri azzurre così preparate, acquistano una tinta verde in poco tempo.

Il deutossido calcinato non può disciogliersi nell'ammoniaca; allo stato d'idrato, vi si scioglie in piccola quantità; la soluzione è di un colore celeste. Il cloro liquido scioglie l'idrato in piccola quantità; la soluzione è azzurra e si decompone colla bollitura. Il deutossido si scioglie nell'ossalato acido e nel tartrato acido di potassa. Il deutossido di rame viene decomposto dall'acido zolforoso quando è allo stato d'idrato. Si forma uno zolfato di protossido ed uno zolfato di deutossido.

Il deutossido di rame colorisce il vetro ed i flussi in verde. Laonde se ne fa uso per dare al vetro un color verde più o meno carico. Viene adoperato in chimica per analizzare le sostanze organiche che esso trasforma a calor rosso oscuro, in acqua ed in gas carbonico ed in azoto;

È formato di

1 at. rame . .	395,6	79,83
2 at. ossigeno . .	100,0	20,17
	495,6	100,00

L'idrato di rame contiene

1 at. deutossido .	495,6	81,5
2 at. acqua . .	112,2	18,5
	607,8	100,0

Il deutossido di rame incontransi in natura, allo stato polveroso. È uero, senza splendore, non cristallizzato e misto o col

rame grigio, o con altri minerali di rame che lo hanno prodotto ossidandosi all'aria. La proporzione di queste materie varia. Se ne fa la separazione col ridurre il minerale in polvere e col farlo digerire in una soluzione di carbonato di ammoniaca. Si giunge in tal modo a disciogliere tutto il deutossido di rame che viene precipitato in seguito colla evaporazione del liquore. Si può anche trattare coll'acqua regia e procedere ad analizzare la soluzione con metodi convenienti per la natura delle sostanze disciolte. Vi è in generale del perossido di ferro coll'ossido di rame. Del resto, questo minerale è raro e sembra provenir sempre dalla ossidazione delle miniere di rame che esso accompagna.

Pelletier ha pel primo messo in uso l'idrato di deutossido di rame nelle arti. Credeva di avere ritrovato il mezzo di imitare le vere ceneri azzurre che si preparano da lungo tempo in Inghilterra.

L'idrato di deutossido di rame fornisce anche un colore azzurro a basso prezzo. Nella fabbricazione delle carte tinte, viene adoperato spesso. Qualche volta se ne servono anche i pittori.

Per ottenerlo si disciogliono nell'acqua sei parti di zolfato di rame ordinario, e d'altra parte si disciogliono pure tre parti di cloruro di calcio nell'acqua. Si mescolano insieme le due soluzioni, si lascia depositare lo zolfato di calce, e si decanta il liquore carico di cloruro di rame.

Si aggiunge a questo un latte di calce contenente una parte e mezza di calce viva. Si agita ben bene e si raccoglie il precipitato verdastro. Si è un ossicloruro di rame che si forma.

Questo ossicloruro dopo che è bene sgocciolato, viene mescolato con una quarta parte di calce infanghiglia ed una quarta parte di potassa del commercio in soluzione. Bisogna mescolare rapidamente. Quando si vuole mettere la pasta in bottiglie, vi si aggiunge una quarta parte di sale ammoniacco, e mezza parte di zolfato di rame. Questa aggiunta ha per iscopo di saturare la potassa, e di fare un poco d'ammoniuro di rame che aumenta il colore del prodotto.

Questo colore invertisce spesso, quando viene fatto essiccare; non è dunque di un uso certo. I fabbricanti lo danno d'ordinario ai consumatori sotto forma di fanghiglia, per sottrarsi agli accidenti dell'essiccazione.

Tritossido di rame.

2155. Il signor Thénard lo ha ottenuto coll'aggiungere

dell'acqua ossigenata ad una soluzione debole di nitrato di rame e versandovi in seguito della potassa in quantità appena sufficiente per saturarne l'acido. È necessario di operare ad una temperatura vicina a zero.

Si ottiene in tal modo il tritossido idrato. Forma un precipitato di un color brunogiallo che perde assai facilmente il suo ossigeno e ripassa allo stato di deutossido. Un calore un poco inferiore a quello dell'acqua bollente basta per decomporlo. Allo stato d'idrato, si decompone da sè stesso da un giorno all'altro; laonde bisogna sollecitarsi di farlo essiccare nel vuoto. Gli alcali lo decompongono e ne espellono l'eccesso d'ossigeno. Gli acidi lo trasformano in sali di deutossido ed in acqua ossigenata. Contiene :

1 at. rame . .	395,6	66,5
2 at. ossigeno /	200,0	33,5
	595,6	100,0

Protocloruro di rame.

2156. Questo composto rimarchevole, scoperto da Proust, si forma tutte le volte che si mette un sale di deutossido di rame in contatto con una soluzione di protocloruro di stagno.

Il protocloruro anidro è bianco, quando è assai diviso, ma la fusione vi dà un colore fulvo chiaro. Il calore non lo altera, ma è facilmente fusibile. Esposto all'aria inverdeisce celeremente e finisce col trasformarsi in deutocloruro ed in ossicloruro. Il protocloruro è insolubile nell'acqua; ma forma coll'acido idroclorico una soluzione scolorata che si decompone facilmente coll'acqua; la maggior parte del protocloruro si depone in polvere bianca che inverdeisce all'aria. L'acido zolforico diluito con acqua non agisce su questo protocloruro nè a freddo nè a caldo. L'acido nitrico lo intacca tosto, vi dà un colore violetto, indi azzurro, in fine verde, ed allora si ha una semplice soluzione di deutossido di rame.

L'ammoniaca liquida discioglie questo protocloruro senza colorarsi. Ma appena il liquore ha il contatto dell'aria, acquista esso una tinta azzurra intensa. Questo protocloruro è avidissimo d'ossigeno.

Si prepara col trattare semplicemente coll'acido idroclorico un atomo di rame in limatura ed un atomo di deutossido di rame in polvere. Le due sostanze si disciol-

gono simultaneamente. Si fa evaporare il liquido in una storta garantita dal contatto dell'aria e si riscalda il residuo fino alla fusione.

La formazione del protocloruro coll'azione del rame sull'acido idroclorico è stata osservata dai più antichi chimici. Tutte le volte che si fa agire il rame e l'acido sotto l'influenza di quantità limitate d'aria, si produce del protocloruro. Quando si mette il rame in contatto col bicloruro, si forma ancora del protocloruro. Quando la produzione ne è lenta, questo corpo si cristallizza spesso in piccoli tetraedri scolorati e di una trasparenza perfetta.

Si ottiene ancora del protocloruro col far bollire del bicloruro disciolto nell'acqua con dello zucchero. Il protocloruro si depone in polvere bianca.

Il protocloruro contiene:

1 at. rame	395,6	64,1
1 at. cloro	221,3	35,9
	616,9	100,0

Bicloruro di rame.

2157. Questo composto è colore di fegato quando è allo stato secco. Si rende azzurro all'aria, assorbendo dell'acqua; è solubilissimo nell'acqua e nell'alcool; può appena cristallizzarsi tanto è deliquescente. Riscaldato, perde dell'acqua, entra in fusione, sviluppa del cloro e si trasforma in protocloruro. Quando vi si versa un alcali in modo da non far precipitare tutto, si forma un ossicloruro verde insolubile; questo ossicloruro incontrasi al Perù allo stato polveroso, ed al Chili in masse il cui centro è occupato dallo zolfato di rame; è di un verde bellissimo; si cristallizza in prismi esaedri; è insolubile nell'acqua e solubile negli acidi.

È composto di

3 at. deutossido di rame.	53,7
1 at. cloruro di rame.	30,3
8 at. acqua	16,0
	100,0

Il bicloruro di rame può ottenersi direttamente col riscaldare il rame in una corrente di cloro. Si prepara più comunemente coll'azione dell'acido idroclorico sul deutos-

ossido di rame. Finalmente il processo il più semplice consiste nel decomporre lo zolfato di rame col cloruro di calcio. Si filtra per separare lo zolfato di calce; si fa evaporare il liquore a consistenza siruposa e vi si versa dell'alcool che discioglie il cloruro senza intaccare lo zolfato. Se si è usata la cura di adoperare un leggero eccesso, di zolfato di rame, il cloruro di rame così preparato è purissimo. Contiene

1 at. rame	395,6	47,1
2 at. cloro	442,6	52,9
	838,2	100,0

Bromuro di rame.

2158. Il rame col bromo presenta eguali fenomeni come col cloro.

Il bromuro di rame in lastre sottili è translucido. È insolubile nell'acqua. L'acido idroclorico lo discioglie senza decomporlo, l'acido acetico non ha alcuna azione su di lui, e nemmeno l'acido zolforico concentrato e bollente. Esposto al fuoco in un tubo, si può riscaldarlo fortemente senza decomporlo; mentre che in contatto dell'aria in un crocinolo, si volatilizzano de' vapori che coloriscono la fiamma in verde, e rimane nel crocinolo dell'ossido di rame.

L'ammoniacca discioglie il bromuro di rame, e dà un cloruro ammoniacale suscettivo di cristallizzazione.

Bibromuro di rame.

2159. Il deutossido di rame si discioglie nell'acido idrobromico, e dà questo bibromuro.

La soluzione di questo bromuro è verde; colla concentrazione diviene di color bruno marrone; evaporato sino a pellicola, vi si forma col raffreddamento un deposito cristallino. Si ottiene sotto forma di aghi gialli-verdastrì in liquori abbandonati a loro stessi. Questo bromuro cristallizza difficilmente; ciò che dipende dalla sua estrema deliquescenza. Evaporandolo a secco, acquista un colore grigio metallico, simile alla piombaggine.

Un poco al di sotto del rosso bruno il bibromuro di rame perde una porzione di bromo, e passa allo stato di bromuro.

Joduro di rame.

2160. Questo joduro è poco noto. Quando si versa in una soluzione di deutossido di rame un joduro alcalino, si forma un precipitato grigio, che pare essere un semplice miscuglio di protojoduro di rame e di jodo.

Protozolfuro di rame.

2161. Sonvi due zolfuri di rame che corrispondono al protossido ed al deutossido di rame. Il più importante ed il più noto è il protozolfuro che trovasi in natura. Questo minerale è in massa compatta, appannata, di raro lamellosa. È così fusibile, che basta per fonderlo di riscaldarlo alla fiamma di una candela. È tenero; la sua densità varia da 4,8 a 5,3. La sua forma primitiva è il prisma esaedro regolare. Il suo colore è grigio carico, con un debole splendor metallico. È facilmente decomponibile colla torrefazione, assai solubile negli acidi ossigenanti, e poco solubile negli altri; è meno intaccabile del rame metallico dagli acidi ossidanti.

L'idrogeno non può ridurlo. Si combina facilmente con altri zolfuri, come sono quelli di ferro, di piombo e di bismuto, e costituisce allora molti minerali importantissimi. Si trova lo zolfuro isolato in quasi tutte le miniere di rame che appartengono ai terreni primitivi. Vi forma dei filoni potentissimi. La Siberia, la Svezia, la Sassonia, il paese di Cornovaglia ne lavorano delle miniere.

Questo minerale contiene

	Klaproth.	Klaproth.	Gueniveau.
Rame. . .	78,5	76,5	74,5
Zolfo. . .	18,5	22,0	20,5
Ferro. . .	2,2	0,5	1,5
Silice. . .	0,8	0,0	0,0
	100,0	99,0	96,5

Si ottiene facilmente il protozolfuro di rame col riscaldare un miscuglio di tre parti di zolfo e di otto parti di rame in torniture od in limatura. La sostanza prende fuoco, lascia sviluppare del gas idrogeno, quando il miscuglio contiene un eccesso di rame, e del gas idrogeno zolfurato quando vi è eccesso di zolfo. È raro che la massa fusa che si ottiene a primo colpo, sia dello zolfuro

puro; quasi sempre contiene un eccesso di rame. Ma riducendola in polvere, riscaldandola di nuovo colla metà del suo peso di zolfo e portando la temperatura fino a rosso, si ottiene del protozolfuro puro. Questo composto è in massa cristallina, rassomiglia per le sue proprietà allo zolfuro naturale. Contiene

1 at. rame	791,4	79,73
1 at. zolfo	201,1	20,27
	992,5	100,00

Bizolfuro di rame.

2162. Questo è il prodotto che si forma quando si fa passare una corrente d'idrogeno zolfurato in un sale di deutossido di rame. Si precipita un bizolfuro in polvere di color bruno nerastro. Questo precipitato si altera facilmente all'aria. Si produce spesso nelle analisi, ma allora si ha cura di arrossirlo per convertirlo in deutossido. Sarebbe difficilissimo di ottenerlo in uno stato definito tanto a causa dell'alterazione che l'aria gli fa subire, che a causa di quella che esso subisce quando viene riscaldato. Perde dello zolfo e passa allo stato di protozolfuro. Questo bizolfuro contiene

1 at. rame	395,6	66,3
1 at. zolfo	201,1	33,7
	596,7	100,0

Rame zolforato piritoso.

2163. Si conosce sotto il nome di pirite cuprea uno zolfuro doppio di ferro e di rame che costituisce il minerale di rame il più importante ed il meno raro. Forma dei filoni potenti nei terreni primitivi e nei terreni di transizione. Le miniere di St-Bel presso Lione, quelle del Derbyshire, di Freyberg, dell'Harz non che quelle della Boemia e dell'Ungheria appartengono a questa varietà.

Il rame piritoso possiede lo splendor metallico; è giallo verdastro come l'ottone e si cristallizza in tetraedri. È facilmente fusibile; ad una temperatura poco elevata, non cangia di natura. Riscaldato fortemente in vasi chiusi, perde del suo peso e passa al giallo bronzo. La perdita che soffre è dovuto allo sviluppamento di una porzione

dello zolfo appartenente allo zolfuro di ferro che ne fa parte. Il rame piritoso riscaldato in contatto dell'aria vi si converte in zolfati, se si innalza poco la temperatura; altrimenti si trasforma in gas zolfoso ed in ossidi di rame e di ferro. È inattaccabile dagli acidi non ossigenanti, ma gli acidi che cedono facilmente il loro ossigeno, come l'acido nitrico, l'acqua regia, lo intaccano facilmente.

Il rame piritoso rassomiglia molto al bizolfuro di ferro. Può però esserne distinto pei seguenti caratteri: la sua tinta è più verdastra; scintilla difficilmente sotto l'acciarino; si lascia intaccare dal coltello. Finalmente la sua soluzione operata coll'acido nitrico offre un mezzo esatto e pronto per verificarvi l'esistenza del rame. Il sig. E. Rose ha ritrovato nel rame piritoso

2 at. ferro	678	29,8
2 at. rame	792	34,8
4 at. zolfo	804	35,4
	2274	100,0

Ciò che corrisponde ad un composto di un atomo di sesquizolfuro di ferro e di un atomo di protozolfuro di rame.

Questi risultamenti si accordano con tutte le analisi del rame piritoso, e specialmente con quelle del signor Rose che ha ottenuto i seguenti risultamenti.

	di Ramberg.	di Furstenberg.
Rame	34,40	33,12
Ferro	30,47	30,00
Zolfo	35,87	36,52
Silice	0,27	0,39
	101,01	100,03

Per analizzare il rame piritoso, si tratta coll'acqua regia bollente sino a perfetta soluzione si precipita una parte della soluzione col nitrato di barite, e si pesa lo zolfato di barite ottenuto per conoscere il peso dello zolfo. L'altra parte della soluzione, soprassaturata d'ammoniacca, fornisce un precipitato che contiene tutto il perossido di ferro con un poco di deutossido di rame ed un liquore azzurro che contiene la maggior parte del rame. Si filtra e si lava. Il liquore soprassaturato con un acido e decompone.

posto colla potassa fornisce del deutossido di rame. Il precipitato di perossido di ferro essendo lavato, essiccato e pesato, deve essere disciolto coll'acido idroclorico. Rimane sempre un poco di silice che si separa. Il liquore sottoposto ad una corrente d'idrogeno zolfurato fornisce un deposito di zolfuro di rame che si raccoglie e che si torrefa per trasformarlo in deutossido.

Sembra che il rame piritoso contenga sempre un poco di perossido di ferro interposto.

Si dà il nome di *rame piritoso screziato* ad una varietà notevole per i suoi bei colori screziati di rosso, di bruno, di violetto, di verde e di azzurro. Si lascia segnare coll'unghia. Per la stessa quantità di sesquizolfuro di ferro, contiene due volte più di zolfuro di rame della precedente.

Klaproth ha fatto l'analisi di una miniera di rame bellissima; cioè della miniera violetta di Hitterdahl in Norvegia, che sembra contenere sopra la stessa quantità di sesquizolfuro di ferro quattro volte più di zolfuro di rame del rame piritoso ordinario.

Rame grigio.

2164. Oltre alle varietà numerose che presenta lo zolfuro di rame piritoso, si conoscono sotto il nome di *rame grigio* molti composti che risultano dalla combinazione del rame piritoso con arseniuri od antimoniuri metallici. Il rame grigio contiene spesso dello zolfuro d'argento e si trova d'ordinario mescolato collo zolfuro di piombo, collo zolfuro di zinco ed anche collo zolfuro di mercurio. Questi sono minerali complicati, e quantunque si incontrino spesso del rame grigio cristallizzato, è difficile di scoprire in quale ordine gli elementi vi si trovino combinati. Il signor Berzelius classifica tutti questi corpi in quattro varietà. 1.° Il *bley-fahlerz*, che è un miscuglio di rame piritoso e di antimoniuo di piombo. 2.° Il *Kupfer-fahlerz*, miscuglio di rame piritoso e di antimoniuo di rame. 3.° Il *grängültigerz*, miscuglio di rame piritoso e di zolfuro d'antimonio. 4.° Lo *schwarzgültigerz*, miscuglio di rame piritoso e di zolfuro d'argento.

Chechè ne sia, il rame grigio possiede un colore grigio d'acciajo. È ora brillante, ora appannato: ha lo splendore metallico. La sua polvere è nera, e passa qualche volta al rossastro. La sua densità è di 4,86, ma essa deve variar molto. Si cristallizza in tetraedri, come il rame piritoso. Il suo colore varia secondo che contiene dell'ar-

senico o dell' antimonio. In quest' ultimo caso, esso è più carico.

Si vedrà dagli stessi risultamenti delle analisi combinate quanto la loro discussione sarebbe difficile. Laonde bisognerà accontentarsi di distinguere le varietà arsenifere ed antimonifere come lo fanno i mineralogi.

Rame zolfurato grigio. Klaproth ha ritrovato in diversi rami grigi dei contorni di Freyberg :

	Ingen-Hebenbirke.	Kraner.	Jonas.
Rame . .	41,0	48,0	42,5
Arsenico .	24,1	14,0	15,6
Ferro . .	22,5	25,5	27,5
Zolfo . .	10,0	10,0	10,0
Argento .	0,4	0,5	0,9
Antimonio.	0,0	0,0	1,5
	98,0	98,0	98,0

Rame zolfurato nero. Questo minerale ha i maggiori rapporti col precedente. La principale differenza risulta dalla presenza dell' antimonio che rimpiazza l' arsenico. Klaproth vi ha ritrovato:

	Cremnitz.	Kapnick.	Ongheria.	Anneberg.	Clausthal.	Wolfach.
Rame . . .	31,36	37,75	39,00	40,25	37,5	26,0
Ferro . . .	3,30	3,25	7,50	13,50	6,5	7,0
Arsenico .	0,00	0,00	0,00	0,75	0,0	0,0
Antimonio	34,09	22,00	19,50	23,00	29,0	27,0
Argento . .	14,77	0,25	0,00	0,30	3,0	13,2
Zolfo . . .	11,50	28,00	26,00	18,50	21,5	25,5
Zinco . . .	0,00	5,00	0,00	0,00	0,0	0,0
Mercurio .	0,00	0,00*	6,25	0,00	0,0	0,0
	95,02	96,25	98,25	96,30	97,5	98,7

Seleniuro di rame.

2165. Se si precipita lo zolfato di rame col gas idrogeno seleniato, ne risulta un seleniuro di rame in grossi fiocchi neri, che essiccati divengono di color grigio carico, e ricevono pulimento coll' ematite. Esposto al calor rosso, questo seleniuro dà la metà del suo selenio e lascia un bottone fuso di seleniuro. Quest' ultimo si forma facilmente e con produzione di calore quando si riscalda insieme del rame e del selenio. La combinazione si rende

liquida molto prima di arroventarsi e dà un bottone di color grigio d'acciajo, la cui frattura è compatta e che rassomiglia perfettamente allo zolfuro grigio di rame. Esposto al fuoco perde al principio una certa quantità di selenio; ma ben tosto non si altera più e lascia dopo una lunga arrostitura, una massa più fusibile del rame, grigio, fragile e arricchissima di selenio.

Fosfuro di rame.

2166. Quando si mette in presenza il rame ed il fosforo ad una temperatura elevata, i due corpi si combinano e formano un fosfuro bibasico. Questo è fusibilissimo, bianco, fragile, cristallino ed abbastanza duro per sostenere il confronto coll'acciajo temperato. Si può ottenerlo col riscaldare del rame a rosso e col proiettare sulla massa dei piccoli pezzi di fosforo; meglio ancora col riscaldare del filo di rame a rosso e col dirigere su di esso dei vapori di fosforo. Si ottiene anche col ridurre il fosfato di rame col carbone, oppure col trattare in un crocinolo un miscuglio di rame, di fosfato acido di calce, e di carbone.

Questo fosfuro contiene

2 at. rame . .	791	80
1 at. fosforo . .	196	20
	987	100

Trattando col gas idrogeno fosforato delle soluzioni di sali di rame, si possono formare diversi fosfuri di rame. Questi composti sono difficilissimi ad ottenersi in uno stato definito. Si alterano rapidamente all'aria, passando il fosforo allo stato d'acido fosforico. Recentemente preparati, sono in polvere bruna o nera.

Arseniuri di rame.

2167. L'arseniro di rame è grigio bianco, a frattura granulare, compatto. Si ottiene cogli stessi processi come il fosfuro di rame. Quando si riscalda a rosso intenso un miscuglio di rame e di un eccesso d'arsenico, rimane un residuo che è dell'arseniro bibasico. Questo contiene

2 at. rame . .	791	62,8
1 at. arsenico . .	470	37,2
	1261	100,0

Si possono ottenere diversi arseniuri di rame col far agire l'idrogeno arsenicato sui sali di rame. Questi arseniuri si presentano in polvere nera come i fosfori. Ma mentre questi non si disciolgono nel mercurio, gli arseniuri al contrario vi si disciolgono con facilità e formano una massa d'amalgama spessa che si separa facilmente del mercurio eccedente.

Sali di rame.

2168. Vi sono dei sali di rame a base di protossido e di deutossido; i primi sono poco permanenti e poco noti; gli altri hanno formato l'oggetto di molte ricerche.

Sali di protossido. Sono pochissimo stabili; quando vengono disciolti in grande quantità di acqua, si decompongono in sali di deutossido ed in rame metallico. I sali solubili di protossido di rame vengono precipitati in ranciato coi carbonati alcalini e colle basi alcaline. L'acido nitrico, il cloro lo convertono anche a freddo, in sali di deutossido, ciò che li rende facili a riconoscersi.

Il protossido di rame tende a decomorsi sotto l'influenza degli acidi in sali di deutossido ed in rame metallico. I sali che esso forma soffrono quindi quasi sempre questo genere di decomposizione quando si disciolgono nell'acqua.

Sali di deutossido. I sali solubili di deutossido sono azzurri o verdi, quando sono in soluzione. Anidri, sono azzurri o bruni. Le soluzioni di questi sali precipitano in azzurro cogli alcali; l'ammoniaca vi forma un precipitato che si discioglie in un eccesso di questo reattivo e vi comunicano un magnifico colore azzurro. Gli idrozolfati e gli zolfuri li precipitano in bruno ed in nero. Il cianuro giallo di ferro e di potassio vi forma un precipitato bruno marrone o porpora. Questo è il reattivo il più delicato per i sali di rame. La noce di galla li precipita in grigio. Il rame viene precipitato dalle sue soluzioni allo stato metallico dal ferro, dallo zinco e dal piombo.

Il rame spesso cangia le soluzioni di deutossido in sali di protossido. Queste soluzioni sono tutte precipitate dagli ossalati, i succinati ed i benzoati.

I sali di deutossido di rame sono velenosi. L'avvelenamento offre dei caratteri singolari; si manifesta quasi sempre con violenti coliche, ma esse si spiegano ora a capo di alcune ore e tal volta dopo un giorno o due.

Siccome il rame metallico non è velenoso ed il ferro riduce i sali di rame allo stato metallico, così si può ado-

perare la limatura di ferro come un rimedio sicuro contro questo genere di avvelenamento. Si prendono quindici o venti grani di limatura stemperata nel miele e si ripete la dose da mezz'ora a mezz'ora, sino a che cessano i sintomi.

Zolfato di deutossido di rame.

2169. Questo sale era noto agli antichi chimici sotto i nomi di *vetriolo azzurro*, di *copperosa azzurra*, di *vetriolo di Cipro*.

Lo zolfato nentro di deutossido di rame è azzurro e si cristallizza in parallepiedi obliqui. La sua densità è uguale a 2,19. È più solubile a caldo che a freddo. Bisognano, in fatti, quattro parti di acqua per discioglierlo alla temperatura ordinaria, mentre due parti d'acqua bollente bastano. La soluzione è di un colore azzurro deciso.

Quando è cristallizzato, questo sale contiene molt'acqua di cristallizzazione. Sforisce lentamente all'aria e diviene opaco e biancastro. Esposto all'azione di un dolce calore, può perdere la sua acqua di cristallizzazione senza decomporai, e passa allora allo stato di una polvere bianca azzurrognola che è il sale anidro.

Nelle arti, si prepara coll'arrostire le piriti di rame, e col trattare il residuo coll'acqua per discioglierlo lo zolfato di rame formatosi. Qualche volta si trattano anche le piriti arrostate, coll'acido zolforico, onde convertire in zolfato le parti di deutossido state messe a nudo per la decomposizione che il calore ha fatto subire allo zolfato prodotti.

Si prepara facilmente lo zolfato di rame coll'azione dell'acido zolforico debole sul rame metallico col contatto dell'aria.

Si ottiene a Parigi in grande quantità, decomponendo lo zolfato d'argento col rame, nell'operazione della raffinazione dei metalli preziosi.

Lo zolfato di rame trovasi in natura; proviene dalla combustione lenta degli zolfuri; trovasi qualche volta in cristalli nelle miniere di rame, ma più spesso in soluzione nelle acque che attraversano le miniere di rame piritoso. Questo sale contiene

1 at. deutossido	495,6	49,73	} 100,0
1 at. acido	501,1	50,27	
•			
1 at. zolfato anidro. . .	996,7	63,94	} 100,0
10 at. acqua	562,5	36,06	
•			
1 at. zolfato cristallizzato.	1559,2		

Si adopera lo zolfato di rame in medicina come un leggero escarrotico. Nelle arti se ne fa molto consumo. Serve infatti per dar la calcina al grano; per preparare le ceneri azzurre ed il verde di Schéele; entra nella composizione dell'inchiostro ordinario; la tintura in nero sulla seta e sulla lana ne consuma molto.

Lo zolfato di rame del commercio può contenere dello zolfato di ferro che vi si scopre facilmente. Contiene spesso del protozolfato di rame di modo che la soluzione diluita con acqua si intorbida e dà un precipitato giallastro di rame assai diviso. Allorchè questo precipitato si produce lentamente, il rame si riunisce in masse cristalline.

Zolfato tri-basico. Questa è la polvere verde che si depone quando si produce la decomposizione incompleta di una soluzione di zolfato neutro colla potassa. Il signor Berzélinus vi ha ritrovato

3 at. deutossido di rame	63,9
1 at. acido zolforico	21,6
6 at. acqua	14,5
	100,0

Selenito di deutossido di rame.

2170. Quando si mescola una soluzione calda di zolfato di rame con una soluzione di bi-selenito d'ammoniaca, si produce un precipitato giallastro, in forma di fiocchi assai voluminosi. Questo precipitato diminuisce tosto di volume, e forma in pochi istanti, un amasso di piccoli cristalli setosi, di un colore azzurro verdastro assai brillante. Questi cristalli constano di selenito neutro. La conversione dei fiocchi in cristalli sembra non essere che un cangiamento di aggregazione. Si produce egualmente ma più lentamente se si opera a freddo. Il selenito di rame non si discioglie nè nell'acqua nè nell'acido selenico liquido. Riscaldato abbandona al principio la sua acqua di combinazione e diviene bruno epatico; ad una temperatura più elevata, si liquidifica e diviene nero; incomincia in seguito a sorseggiare, abbandona la sua acqua e lascia in fine dell'ossido di rame.

Il sotto selenito di rame è una polvere di color pistacco ed insolubile; che si ottiene col far precipitare lo zolfato di rame con un selenito d'ammoniaca con eccesso di base. È solubile in un eccesso d'ammoniaca. Riscaldato, diviene nero ed abbandona la sua acqua; in seguito si rigonfia e perde il suo acido.

Nitrato di deutossido di rame.

2171. Il nitrato di deutossido di rame è azzurro, cristallizzabile, solubilissimo nell'acqua e nell'alcool. È decomposto dal calore in sotto nitrato verde ed in acido nitrico che si sviluppa in gran parte senza alterazione. Il sotto nitrato stesso si converte in seguito in acido nitroso, in gas ossigeno ed in deutossido. Viene ridotto facilmente dal carbone e può detonare. Agisce sullo stagno e lo ossida con ignizione. Per fare l'esperienza si polverizza questo nitrato e si involuppa la polvere in una foglia di stagno dopo di averla umettata con alcune gocce d'acqua. Dopo alcuni istanti, la reazione si determina, si sviluppa una grande quantità di deutossido d'azoto. Il rame si riduce e lo stagno passa allo stato di acido stannico. La massa diviene qua e là incandescente.

Il nitrato di rame si ottiene col trattare il rame coll'acido nitrico. Nell'operazione di spartizione se ne forma molto colla decomposizione del nitrato d'argento col mezzo del rame.

Se ne fa uso per preparare il deutossido di rame che si adopera nelle analisi organiche. Sembra che se ne adopere per la preparazione delle ceneri azzurre in Inghilterra.

Questo nitrato contiene

1 at. deutossido .	495,6	42,26
1 at. acido. . .	677,0	57,74
	1172,6	100,00

Nitrato quintibasico. Quando si fa evaporare una soluzione di nitrato di rame, si sviluppa dell'acqua e dell'acido. Il nitrato si inspessisce ben tosto e forma una concrezione verde e lamellosa, la quale consta di sotto nitrato di rame. Si lava coll'acqua bollente per isbarazzarlo del nitrato non decomposto. Questo sotto nitrato è insolubile. Contiene

5 at. deutossido di rame	2275	65
1 at. acido nitrico	677	19
10 at. acqua	562	16
	3514	100

Fosfato di rame.

2172. Si conoscono diversi fosfati di dentossido di rame; alcuni incontransi in natura. Gli altri sono il prodotto di reazioni chimiche.

Fosfato sesquibasico. Il fosfato artificiale è analogo a quello di cobalto e di niccolo. Si ottiene col far precipitare un sale di rame con un fosfato alcalino. Questo è un precipitato azzurro che conserva questo colore dopo la calcinazione e l'essiccazione. È solubile negli acidi forti, anche dopo la calcinazione, e si riduce facilmente col carbone lasciando per residuo un fosfuro bi-basico. L'idrogeno lo riduce colla stessa facilità.

Contiene

3 at. dentossido di rame	1485	52,8
1 at. acido fosforico	892	32,0
8 at. acqua	449	15,2
	2826	100,0

Fosfato bibasico. Incontrasi in natura a Liebethen. È raro. Il più delle volte è in masse di color verde carico; si cristallizza anche in cristalli verdi di splendor metallico. Perde dell'acqua colla calcinazione e diviene bruno.

Contiene

4 at. dentossido di rame	1980	63,9
1 at. acido fosforico	892	28,7
4 at. acqua	224	7,4
	3096	100,0

Per farne l'analisi, si discioglie negli acidi. Questa soluzione riesce facile, e ci permette di separare il fosfato della sua matrice. Si discioglie d'ordinario il fosfato nell'acido nitrico, si neutralizza il liquore e se ne precipita l'acido fosforico col mezzo dell'acetato di piombo. Dopo di avere raccolto il fosfato di piombo; si tratta il liquore collo zolfato di soda per isbarazzarlo di tutto l'eccesso di piombo. Se ne precipita finalmente il dentossido di rame colla potassa.

Affinchè l'analisi sia esatta, è indispensabile di determinare le proporzioni del fosfato di piombo ottenuto, poichè può variare. Si decompone dunque coll'acido zol-

forico e si deduce la quantità di base che contiene da quella dello zolfato di piombo che può fornire.

Fosfato 5fa basico. È ancor esso un fosfato naturale che trovasi ad Ehrenbreitsstein.

Contiene, secondo il signor Lunn,

5 at. deutossido di rame	2475	62,9
1 st. acido fosforico	892	22,7
10 at. acqua	562	14,4
	3929	100,0

Arseniatì di rame.

2173. Sarebbe molto a desiderarsi che si ripigliasse attualmente l'esame degli arseniatì di rame. È evidente che la loro composizione non è stata stabilita colla necessaria precisione perchè si possa accordare grande confidenza al calcolo. Supponendo la loro analisi esatta, si dovrebbe dividerli in tre serie.

Arseniatì neutri. L'arseniato neutro di deutossido di rame non è noto; ma vi è una serie numerosa d'arseniatì che hanno un rapporto semplice di composizione con esso, in modo che rappresentando per 10 gli atomi della base, quelli dell'acido decrescono come i numeri 5, 4, 3, 2 ed 1.

(1) *Arseniato lamelloso.* Una varietà lamellosa analizzata dal signor Vauquelin ha fornito dei risultati indicati qui sotto. Differiscono talmente da quelli che il signor Che-nevix ha ottenuto coll'essaminare un'altra varietà lamellosa che sembra che queata forma si ritrovi in due combinazioni diverse.

(2) *Arseniato fibroso.* Si cristallizza in prismi quadrangolari di color verde uliva che passa qualche volta al bruno di fegato. È agro e spesso abbastanza duro per segnare lo spato-fluore. La sua densità è eguale a 4,28.

(3) *Arseniato triedro.* Questo sale presenta molte forme secondarie, ma si riducono tutte ad un prisma triedro. Ha un bel colore verde azzarrognolo. La sua densità è di 4,28. Qualche volta i cristalli sono opachi e quasi neri.

(4) *Arseniato ottaedro acuto.* I cristalli di questa varietà sono spesso de' prismi romboidali terminati da sommità

diedre. Hanno un colore verde di bottiglia carico o bruno. La loro densità è di 4,28. Sono tenerissimi.

(5) *Arseniati ottaedri ottusi*. La forma dei cristalli è d'ordinario un ottaedro ottuso. Il loro calore varia dall'azzurro celeste al verde d'erba; la loro densità è eguale a 2,88. Segnano lo spato calcare, ma non lo spato-fluore.

Ecco l'analisi di tutti questi arseniati:

	Neutro	(1)	(2)
Dentossido di rame	10 at. 40,8	10 at. 38,0	10 at. 51,4
Acido arsenico	5 at. 59,2	4 at. 44,3	3 at. 45,6
Acqua		40 at. 17,7	6 at. 3,6
	100,0	100,0	100,0
	(3)	(4)	(5)
Dentossido di rame	10 at. 53,7	10 at. 49,2	10 at. 49,7
Acido arsenico	2 at. 31,3	2 at. 28,5	1 at. 14,4
Acqua	24 at. 15,0	40 at. 22,3	64 at. 35,9
	100,0	100,0	100,0

Arseniato sesquibasico. Si è quello che ottiensì col decomporre i sali di rame cogli arseniati alcalini. Questo sale si precipita in polvere di color bianco azzurrognolo.

Contiene

3 at. dentossido di rame	50,5
1 at. acido arsenico	49,5
	100,0

Arseniato bibasico. Sembra che bisogna comprendere in questa varietà, una di quelle che Chenevix ha esaminato. È notabile per ciò che è anidra, mentre tutte le varietà naturali sono idrate. Queste si cristallizzano in ottaedri acuti. È di un colore verde bottiglia così carico che sembra nero; ma colla raschiatura si scoprono le lamine interne che sono verdi. Segna lo spato-fluore. La sua densità è eguale a 4,40. Contiene

4 at. dentossido di rame	58
1 at. acido arsenico	42
	100

Arseniato quadribasico. Si cristallizza in lamine sottili,

ranedre, che si dividono in iscaglie sottili come quelle del mica. Ha un colore verde smeraldo carico. La sua densità è di 2,548. Segna il gesso, ma non lo spato calcare. Contiene

8 at. deutossido di rame	58,6
1 at. acido arsenico	21,3
24 at. acqua	20,1
	100,0

È facile di vedersi, dietro ciò che precede, che nulla avvi di più variabile che le combinazioni dell'acido arsenico, e di deutossido di rame. Laonde si trovano in natura degli arseniati di color verde carico quasi neri, verde pallido, bianco, bianco azzurrognolo e bianco puro. Si è specialmente nella miniera di Huel Gorland nella Cornovaglia che si sono ritrovate le più numerose varietà di questo composto. Tutte quelle di cui si è indicata l'analisi procedono da questa località.

Protocarbonato di rame.

2174. I signori Colin e Taillafert hanno ottenuto questo sale col decomporre il protocloruro di rame col carbonato di soda. Bisogna operare fuori del contatto dell'aria. Il precipitato rassomiglia molto al protossido stesso, tanto pel colore quanto per le proprietà le più importanti.

Carbonato di rame.

2175. Vi sono diversi carbonati di deutossido di rame. Il carbonato anidro è bruno; incontrasi in natura ma di rado. Si ottiene col far bollire un carbonato preparato per doppia decomposizione. Il signor Gay-Lussac ha provato anche che col lavare a lungo coll'acqua bollente il carbonato di rame artificiale, non solo lascia sviluppare la sua acqua, ma inoltre tutto l'acido carbonico viene espulso o trasportato via; non rimane che dell'ossido nero di rame.

Il carbonato anidro si ottiene puro, quando si riscalda sino all'ebollizione un liquore che tiene in sospensione del carbonato idrato ordinario e non si prolunga troppo l'azione dell'acqua.

Il carbonato anidro naturale è in massa bruna a frattura concoide assai solubile negli acidi.

Thomson vi ha ritrovato

Acido carbonico. . . .	16,70
Deutossido di rame . .	60,75
Perossido di ferro . .	19,50
Silice	2,10
	99,05

Carbonato sesquibásico idrato. Questo minerale è notabile pel suo bel colore azzurro che è sempre molto splendido. È tenero e si polverizza facilmente. La sua densità è eguale a 3,607. Questo minerale è di rado abbastanza abbondante perchè si possa lavorarlo. Se ne è ritrovata però a Chessy una quantità notabile; ma in oggi è quasi esaurita.

Il rame carbonato azzurro è meno comune del carbonato verde col quale è quasi sempre mescolato; si cristallizza in ottaedri.

L'analisi del carbonato di rame è facile; si dosa l'acqua e l'acido carbonico col calcinare in vasi chiusi ricevendo l'acqua sopra del cloruro di calcio e l'acido carbonico in una soluzione di cloruro di calcio soprassaturato d'ammoniacca. Il residuo contiene il deutossido di rame e le materie fisse. Se ne fa l'analisi con processi che entrano nella serie di quelli che si esporranno in seguito.

Il carbonato azzurro naturale è noto sotto nomi che ricordano il suo bel colore; come *azzurro di montagna*, *azzurro di rame*. La pietra d'Armenia non è altro che quarzo o calcarea impregnata di questo carbonato azzurro. Polverizzati tali miscugli portano tal volta il nome di *ceneri azzurre native*.

Questo carbonato contiene:

	Klaproth.	Vauquelin.
Deutossido di rame	70	68,5
Acido carbonico	24	25,0
Acqua	6	6,5
	100	100,0

Si può ottenere artificialmente questo carbonato, ma il processo è tenuto segreto. Si prepara in Inghilterra e si mette in commercio sotto il nome di *ceneri azzurre* che non bisogna confondere col prodotto che porta questo nome in Francia. Sembra che si adoperi il nitrato di rame e si può presumere per analogia, che si decomponga col

mezzo di un sesqui-carbonato od anche di un bi-carbonato alcalino. Il signor Philips ha ritrovato nelle ceneri azzurre

Dentossido di rame	69,08
Acido carbonico	25,46
Acqua	5,46
	100,00

Questi risultamenti sono identici con quelli che concernono il carbonato naturale; gli uni e gli altri coincidono colla composizione del carbonato sesquibasico. Questo sarebbe formato in fatti di

3 at. dentossido di rame	1485	69,0
4 at. acido carbonico	550	25,5
2 at. acqua	112	5,5
	2147	100,0

Carbonato bibasico. Questo è il prodotto che si forma quando si decompone un sale di rame con un carbonato alcalino. Questo sale è insolubile, di color verde pomo, molto splendido. Per ottenerlo bello, bisogna operare con liquori bollenti. Con questa precauzione, il deposito si trasforma a poco a poco in una polvere cristallina. Il signor Berzelius ha trovato questo sale composto di

1 at. dentossido di rame	495,6	71,84
1 at. acido carbonico	137,5	19,95
2 at. acqua	112,5	8,21
	745,6	100,00

Bisogna osservare però che Proust, di cui si conosce la grande esattezza, aveva trovata questa sostanza esattamente composta come il carbonato sesqui-basico. Il risultato del signor Berzelius si accorda meglio colle reazioni generali dei carbonati.

Si designa sotto il nome di *malachite* un minerale che consta d'ordinario di carbonato bi-basico puro. Qualche volta però contiene del silicato di rame mescolato. La malachite non è cristallizzata regolarmente ma trovasi d'ordinario sotto forma di concrezioni a frattura setosa. Queste concrezioni segate e levigate vengono adoperate per fare

delle tavole o dei vasi di ottimo effetto. Questo minerale è atto a ricevere un polimento vivissimo; offre molte zone, nelle quali si vedono apparire delle gradazioni variatissime di un verde il più puro ed il più splendido. La malachite è rara. I pezzi i più belli procedono dai monti Urali.

Ecco alcune analisi della malachite :

Deutossido di rame	70,5	50	54,5
Acido carbonico	18,0	7	15,0
Silice	0,0	26	25,3
Acqua	11,5	17	5,2
	100,0	100	100,0

Silicati di rame.

2176. La silice può unirsi col protossido e col deutossido di rame; forma col primo un silicato di un bel colore porpora e col secondo un silicato verde. Il silicato di protossido riscaldato in contatto dell'aria, passa rapidamente allo stato di silicato di deutossido. Quest'ultimo, riscaldato in contatto del carbone e dei corpi disossidanti, viene ricondotto al contrario allo stato di silicato di protossido.

Silicato di protossido. Incontrasi qualche volta nelle scorie dei forni dove si fondono le miniere di rame. Fa parte del bel verde porpora degli antichi vetri colorati.

È difficilissimo di ottenere un vetro colorato in porpora col protossido di rame, quando si vuole darvi una tinta debole, perchè la facoltà di colorire di questo ossido è tale che le più piccole dosi producono un colore carico, e se si tenta di diminuire queste dosi, l'ossido di rame trova nell'aria che circonda il pezzo, abbastanza aria per deutossidersi, e si ottiene un vetro verde. Non si possono dunque ottenere che delle tinte cariche. Ne risulta che il vetro porpora è opaco, quando il pezzo è di una certa grossezza, benchè sia affatto trasparente in lamine sottili.

Queste circostanze spiegano benissimo la necessità del processo ingegnoso che gli antichi fabbricatori di vetro immaginarono per produrre dei vetri porpora, trasparenti e solidi col mezzo di questo composto. Dopo di aver preparato del vetro porpora in una padella, e del vetro da finestra comune in un'altra, si immerge la canna nel vetro porpora e se ne raccoglie una certa quantità. Si immerge in seguito nel vetro da finestra, e si prende di questo vetro

quanto occorre per formare la lastra; si soffia come all'ordinario. È evidente che il vetro porpora si estende in modo da formare uno strato sottile alla superficie interna del pallone e della canna che deve produrre la lastra. Questa trovasi dunque composta di due strati; l'uno sottilissimo, di vetro porpora intenso; l'altro più o meno grosso, di vetro ordinario. Lo strato di vetro porpora non oltrepassa un ventesimo di millimetro di grossezza.

Per ottenere questo vetro porpora si fonde in oggi del vetro ordinario con perossido di ferro e zolfuro di rame in eccesso; si forma senza dubbio dello zolfuro di ferro e del protossido di rame. Rimane sempre un poco d'ossido di ferro nel vetro. Gli antichi fabbricatori di vetro ci hanno lasciate diverse ricette più o meno analoghe a questa, ma meno facili a porsi in pratica.

La fabbricazione di questo vetro non si usava più in Francia da molto tempo, quando il signor Bontems è giunto a stabilirla a Choisy-le-Roi, in modo da rivalizzare coi più bei prodotti che gli antichi ci hanno lasciati. Non bisogna confondere questo vetro porpora con quello che si è preparato colla porpora del Cassio in epoche in cui le vetrerie non ne fornivano. Quest'ultimo manca sempre di trasparenza e si distingue assai facilmente dall'altro per questo carattere. La confusione tra questi due vetri fu sul punto di produrre dei risultamenti assai dispiacevoli per le arti, durante la nostra prima rivoluzione. Erasi immaginato che i vetri rossi delle chiese contenessero dell'oro e si voleva trattarli per estrarne questo metallo. Fortunatamente ripetute analisi dimostrarono che non ne contenevano. Ma questa lezione deve servire agli artisti, mentre prova che i monumenti fatti di una sostanza abbastanza vile perchè non si abbia mai interesse di rimetterla in circolazione, sono i soli che trovinsi garantiti da una distruzione prematura.

Col vetro porpora in massa si fanno in oggi dei cristalli opachi di color rosso di mattone appannato, che non ricorda per nulla lo splendore del vetro, ma che sono venati in modo assai aggradevole.

Silicato di deutossido. È verde. Incontrasi in natura, e costituisce allora un minerale noto sotto il nome di dioplasio, la cui analisi lascia qualche cosa a desiderarsi.

Lega di rame.

2177. Il rame si combina colla maggior parte dei metalli, e forma in tal modo molti composti utili nelle arti. Noi esamineremo quindi queste leghe colla maggior cura.

Il rame ed i metalli della prima sezione sembrano atti a combinarsi insieme. Ma i composti che ne risultano sono sì poco noti, che noi non abbiamo cosa alcuna ad aggiungere a ciò che è stato detto nel trattare del rame in generale.

Il rame ed il ferro non si combinano che con difficoltà. Si vedrà in seguito quali sono le precauzioni che si è dovuto mettere in pratica per formare delle leghe di bronzo e di ferro. Si possono però produrre delle combinazioni di rame e di ferro, e si è anche questa lega che costituisce una gran parte del *rame nero* vale a dire del rame non affinato che si estrae dalle miniere formate di zolfuro di rame e di zolfuro di ferro. La presenza del ferro rende il rame agro e duro. Si sono fatte poche esperienze a questo riguardo poichè il rame nero non è mai una lega pura.

200 parti di ghisa grigia e 10 di rame rosso danno ad un fuoco di fucina un bottone di lega omogenea, assai dura, compattissima, e di una densità di 7,467. Riemann proponeva di farne delle incudini.

10 di ghisa grigia e 200 di rame danno egualmente una lega omogenea, assai duttile a freddo.

In generale per unire facilmente il rame col ferro, bisogna prendere quest'ultimo metallo in uno stato di combinazione che lo renda più fusibile. Laonde la ghisa o le leghe fatte con altri metalli sono composti molto opportuni per produrre questo genere di combinazioni.

Una piccola quantità di rame basta per rendere il ferro fragile. Questo difetto si presenta qualche volta nel ferro del commercio.

Ottone.

2178. Si indicano in generale col nome di ottone le leghe di rame e di zinco. Queste leghe sono assai varie. Ora debbono fornire alle arti una sostanza meno cara del rame, e dotata delle proprietà generali di questo metallo; si introduce allora nell'ottone una grande quantità di zinco. Ora si ha di mira di avere delle leghe di un bel colore e capaci di imitare l'oro; nel qual caso si aumenta la proporzione del rame.

L'ottone viene confuso spesso nel commercio col bronzo. I bronzi dorati sono quasi sempre d'ottone.

Queste leghe erano note agli antichi che le designavano col nome di *auricalcum*. Ne distinguevano tre specie; il rame delle montagne; il rame di Corinto, risultante dalla

fusione delle statue dopo la presa di questa città; ed il rame giallo ordinario, fatto col fondere il rame colla giallmina.

I moderni hanno distinto un maggior numero di queste leghe con nomi caduti per la maggior parte in disuso; cioè l'ottone, o rame giallo; il metallo del principe Robert; il princhbesk; l'oro di Manheim; il tombac; il chrysocal; il similoro; il potin; l'arco.

L'ottone costituisce la lega adoperata negli usi ordinarii dell'industria; l'arco è una lega che si ottiene nella fabbricazione dell'ottone medesimo. Il potin è una lega assai grossolana che serve a fondere dei pezzi grandiosi di lavoro poco delicato. Tutte le altre sono in vece leghe destinate alla bijouteria.

Vi è spesso ben poca diversità di composizione tra queste leghe, ma differiscono qualche volta pel trattamento che si fa subire al rame che serve a produrle. È cosa degna di osservazione che si è sempre prescritto per la fabbricazione delle leghe di questo genere, destinata agli oggetti di bijouteria, di sottoporre il rame ad una preventiva fusione colla potassa. Le osservazioni del signor Berthier spiegano ora questa particolarità, e dimostrano che ciò non è senza influenza sulle qualità della lega.

L'ottone contiene qualche volta delle particelle di ferro che lo rendono magnetico. Questo metallo non è combinato ma solo disseminato in piccoli grani. Proviene o dall'ossido di ferro contenuto nelle giallmine adoperate per fabbricare l'ottone, o dal ferro che si trova accidentalmente nel rame vecchio consumato dalle fabbriche d'ottone. La presenza del ferro nell'ottone offre gravi inconvenienti; lo indurisce, diminuisce la sua tenacità e la sua malleabilità; esso vi dà in fine la proprietà di coprirsi di macchie di ruggine, quando viene esposto all'aria. Con alcune precauzioni facili ad osservarsi, si può sempre evitare la presenza del ferro nell'ottone.

L'ottone contiene d'ordinario delle tracce di stagno. La presenza di questo metallo è evidentemente dovuta all'uso dei rami vecchi nella fabbricazione. Tra questi rottami, se ne trovano alcuni che sono stagnati e che quindi introducono più o meno di stagno nella lega.

L'ottone diviene più duro e meno flessibile quando contiene dello stagno. Ma un mezzo centesimo di questo metallo basta di già per atterrare la durezza della lega.

La stessa causa introduce del piombo nell'ottone, poichè il rame stagnato lo è sempre con una lega di piombo e di stagno. Ma questa non basterebbe per spiegare la presenza di una quantità di piombo tanto notevole quanto

quella che incontrasi in certi ottoni. È probabile che se non se ne mette espressamente, il piombo vi è portato dal rame rosetta che ne contiene spesso. Il piombo in piccole dosi indurisce l'ottone. Il signor Chaudet ammette che la presenza di questo metallo rende l'ottone più atto ai lavori di intornitore, mentre l'ottone senza piombo converrebbe meglio per le opere a martello, e ciò a motivo dell'agrezza che il piombo comunica alla lega. L'ottone senza piombo è duttilissimo, si stende bene in fili, si lascia laminare facilmente, e si stende facilmente sotto il martello.

Questo ottone è opportuno per la fabbricazione del filo e per quella delle spille, ma è grasso vale a dire si lacera ed impasta l'attrezzo quanto si vuole tagliarlo.

L'ottone piomboso più duro e più agro regge men bene a queste operazioni, ma i tornitori lo preferiscono perchè è secco. Non impasta l'attrezzo quando si vuole tagliarlo; non si lacera; si lascia fendere, segare, perforare con nettezza e con precisione.

La densità dell'ottone è maggiore della densità dedotta dalla sua composizione. I seguenti risultamenti lo dimostrano.

	Rame.	Zinco.	Densità ottenuta.	Densità calcolata.
N.° 1.	70	30	8,443	8,390
N.° 2.	80	20	8,940	8,560

La tempera altera la densità dell'ottone e la diminuisce; il saggio n.° 2. per esempio, la cui densità era eguale a 8,940, non aveva più dopo la tempera che una densità eguale a 8,920. Un altro ottone la cui densità era eguale a 8,344, ha preso una densità di 8,250 colla tempera. In oltre la tempera diminuisce la tenacità e la durezza dell'ottone, come lo provano le esperienze del signor Dumassey.

Paragonando la composizione di diversi ottoni e la loro densità, si vede d'altronde, che la densità aumenta colla proporzione del rame, e che essa è spesso eguale a quella del rame stesso. La densità dell'ottone può dunque variare tra limiti assai larghi, vale a dire tra 8,2 e 8,95.

179. *Ottone dei tornitori.* Per questo genere di lavori si ricerca una lega che non sia abbastanza molle per impastare l'attrezzo. Il rame puro e le leghe di rame e di zinco pure debbono essere rigettate. Le leghe che contengono troppo stagno sono dure, difficili a tagliarsi, e non possono adoperarsi. Si dà la preferenza all'ottone leggermente piomboso, di cui ecco la composizione.

	Origine ignota.	Di Stollberg.	Ottone in lastre	
			di Stollberg.	di Jemmapes.
Rame . . .	61,6	65,8	64,8	64,6
Zinco . . .	35,3	31,8	32,8	33,7
Piombo. . .	2,9	2,2	2,0	1,5
Stagno . . .	0,2	0,2	0,4	0,2
	100,0	100,0	100,0	100,0

Ottone dei doratori. La fabbricazione dei bronzi dorati esige una lega capace di entrare facilmente in fusione, di fornire una fusione molto fluida, di lasciarsi cesellare e lavorare al tornio come il precedente; finalmente di ricevere la doratura colla minor quantità d'oro possibile. Tutte queste qualità trovansi riunite nelle leghe precedenti, od in leghe analoghe. La finezza della grana e la densità sono le condizioni che producono l'economia dell'oro ricercata dai doratori. Il signor d'Arcet dietro le sue esperienze riguarda siccome migliori le leghe seguenti:

Densità	8,395	8,542
Rame. . .	63,70	64,45
Zinco. . .	33,55	32,44
Stagno . .	2,50	0,25
Piombo . .	0,25	2,86
	100,00	100,00

Ecco la composizione di tre leghe che il signor d'Arcet raccomanda per lo stesso uso, quantunque ben diverse dalle prime:

Rame . . .	82	82	82,3
Zinco . . .	18	18	17,5
Stagno . . .	3	1	0,2
Piombo . . .	1,5	3	0,0
	104,5	104	100,0

Ottone in filo. Siccome la presenza del piombo e quella dello stagno diminuiscono la tenacità del bronzo, così è assai importante per la fabbricazione del filo di adoperare un ottone esente di questi metalli. Ecco l'analisi del filo di Jemmapes, del signor Berthier.

Rame	64,2
Zinco	33,1
Piombo, stagno. . . .	0,8
	98,1

Ottone pei lavori a martello. Questa varietà deve avere le stesse proprietà dell'ottone per filo; la sua duttilità deve anche essere maggiore, ciò che si ottiene coll'aumentare un poco la dose del rame e specialmente coll'escludere il piombo e lo stagno colla maggior cura. È probabile che l'aggiunta di un poco di tartaro alla ghisa, migliorerebbe la qualità di questa lega introducendovi del potassio. Ecco l'analisi dell'ottone di Romilly, molto stimato pei lavori a martello:

Rame	70,1
Zinco	29,9
	100,0

Ottone delle guarnizioni d'armi. La lega adoperata in Francia riunisce tutte le qualità di grana, di colore e di resistenza all'aria che si possono desiderare. Il signor Dusaussoy vi ha ritrovato

Rame	80
Zinco	17
Stagno. . . .	3
	100

Chrysocale. Vi sono senza dubbio molte varietà nel commercio che sono confuse sotto questo nome. In generale sono più ricche di rame delle precedenti. Eccone un esempio:

Rame	90,0
Zinco	7,9
Piombo. . . .	1,6
	99,5

Ottone statuario. Il bronzo dei fratelli Keller analizzato dal signor d'Arcet gli ha offerto una composizione che si accosta talmente all'ottone che si può essere tentati di

cofondendoli insieme. Ecco l'analisi di tre statue di Versailles fuse da questo abile artista

Rame . . .	91,22	91,30	91,68
Zinco . . .	5,57	6,09	4,93
Stagno . . .	1,78	1,00	2,32
Piombo . . .	1,43	1,61	1,07
	100,00	100,00	100,00

Potin. Questo è il nome che si dà ad un ottone molto impuro. Le mitraglie d'ottone forniscono con una nuova fusione una specie di *potin*. Sono miste di frammenti di ferro che se ne separano colla fusione. Ma la preesenza delle parti stagnate aumentano le proporzioni dello stagno e del piombo nell'ottone ottenuto. Ecco secondo il signor Berthier, la composizione dell'ottone procedente dalla rifusione delle mitraglie.

Rame . . .	71,9
Zinco . . .	24,9
Piombo . . .	2,0
Stagno . . .	1,2
	100,0

Questo ottone è duro, ma esso manca di durezza.

Bronzo.

2180. Il bronzo è quasi sempre una lega di rame e di stagno. Però sotto il nome di bronzo, si indicano spesso delle leghe che si confondono coll'ottone ordinario.

Il bronzo era noto agli antichi, e molti monumenti ed istrumenti di guerra e d'economia domestica fanno vedere che era adoperato con molta profusione. Il ferro, l'acciajo, la ghisa lo hanno rimpiazzato vantaggiosamente nelle moderne società; ma vi sono degli oggetti per i quali bisogna conservare l'uso del bronzo.

I principali bronzi sono: il bronzo monetario, quello da canoni, il metallo delle campane, quello dei *tamtams*, dei timbri d'orologeria, dei cembali, e finalmente la lega degli specchi de' telescopii.

Il bronzo è sempre più duro e più fusibile del rame. È leggermente malleabile quando contiene 85 o 90 per

cento di rame; la tempera lo rende sempre più malleabile. Si ossida assai lentamente all'aria umida ed è molto opportuno sotto questo rapporto per molti usi.

La densità del bronzo è superiore alla densità media dei metalli di cui è formato. È raro però che il bronzo gettato presenti il suo massimo di densità; la cristallizzazione, le bolle sconcertano la sua tessitura, e producono dei vuoti che rendono la densità apparente minore della densità reale. Il signor Briche ha fatto a questo proposito alcune esperienze cercando di evitare queste cause d'errore. Eccone i risultamenti:

Legna formata di 100 rame più	Densità osservata.	Densità calcolata.	Differenza.
4 stagno	8,79	8,74	0,05
6	8,78	8,71	0,07
8	8,76	8,68	0,08
10	8,76	8,66	0,10
12	8,80	8,63	0,17
14	8,81	8,61	0,20
16	8,87	8,60	0,27
33	8,83	8,43	0,40
100	8,79	8,05	0,74

Se questi numeri sono esatti, è evidente che la contrazione cresce colla quantità di stagno. Ma non bisogna farsi illusione sulla misura di questi risultamenti, poichè essi provano solo che il bronzo diviene più omogeneo ed acquista una grana più fina, a misura che si aumenta la quantità dello stagno.

Per determinare il punto in cui l'aumento di densità raggiunge verosimilmente il suo massimo, bisognerebbe ridurre preventivamente in polvere fina le leghe che si vogliono pesare, onde distruggere l'effetto variabile della tessitura.

La densità del bronzo è uno degli elementi i più importanti della fabbricazione dei cannoni; ma per determinare la natura della lega la più favorevole sotto questo rapporto bisognerebbe studiare la legge del fenomeno, astrazion fatta degli effetti della modellatura, sopra pezzi fusi sottili e ridotti in polvere fina.

2181. Il bronzo sottoposto alla fusione col contatto dell'aria si ossida; e quantunque lo stagno ed il rame si ossidino nello stesso tempo, l'ossidazione dello stagno procede avanti più caleremente di quella del rame, di modo che la lega residua si trova più ricca di rame. Il

signor Dussaussoy ha fatto su questo soggetto delle esperienze, di cui riferiamo i risulamenti. Egli si è servito della lega ordinaria de' cannoni, formata di 100 rame ed 11 stagno. I lingotti erano fusi in sabbia.

Numero fusioni.	Peso dei lingotti.	Perdita per 100.	Densità della lega.	Composizione.	
				rame.	stagno.
1	268 once	1,2	8,565	100,3	10,7
2	236	1,6	8,460	100,7	10,3
3	204	2,1	8,386	101,8	9,2
4	172	2,5	8,478	103,0	8,0
5	140	2,6	8,529	104,0	7,0
6	104	3,0	8,500	105,5	5,5

Oltre all'inconveniente che risulta dello sconcertamento delle proporzioni della lega, per effetto delle rifusioni, se ne osserva un altro che si è manifestato specialmente a partire dalla quarta, ed è la produzione delle numerose rigonfiature nei lingotti, ed in oltre l'interposizione di una notevole quantità di ossido nella sua massa. Il bronzo ha dunque sotto questo rapporto le proprietà del rame puro. È facile di rimediare a questo inconveniente, come se n'è assicurato il signor Dussaussoy. I lingotti 5 e 6, rifusi in contatto con carbone e con aggiunta dello stagno necessario per ricostituire la lega dei cannoni, hanno fornito una lega bellissima e senza bolle.

In generale, l'ossidazione procede avanti in modo che, per una parte di stagno che si ossida, ve ne sono due o tre di rame soltanto che si ossidano nello stesso tempo, mentre la lega contiene dieci volte più di rame che di stagno.

2182. Il signor Dussaussoy fa osservare che, quando si getta del bronzo ordinario entro forme in sabbia, si stabilisce spesso verso il getto, due o tre minuti dopo la colata, un surbollimento tanto più prolungato quanto più forte è la massa della lega, e la sua temperatura è più elevata. La parte del bronzo travasata si rappiglia sotto forma di fongo. Contiene sempre molto maggior quantità di stagno della massa stessa. Questo notevole fenomeno ha relazione colle proprietà più importanti del bronzo. Dipende esso dalla divisione che si stabilisce col raffreddamento, nella massa di questa lega. Una parte del rame o dello stagno forma una lega che si consolida, mentre un'altra parte di questi due metalli costituisce un'altra lega che rimane ancor liquida per qualche tempo. Se per la natura compatta della forma, i gas non possono sfuggire

a traverso delle sue pareti, essi salgono attraverso della massa metallica, scacciando davanti ad essi la lega fusa che contiene ancora. Il bronzo travasatosi offre dunque il mezzo di conoscere la composizione di questa lega più fusibile che si è formata durante il raffreddamento. Contiene in generale 8 atomi di rame sopra 1 at. di stagno oppure 19 di stagno sopra 100. Il signor Dussaussoy se ne è assicurato con diverse analisi. Del resto, vedremo che questa lega possiede delle proprietà affatto distinte.

Questo fatto stabilisce nel modo il più positivo ciò che accade durante il raffreddamento del bronzo, e dimostra che non si può mai ottenere dei grandi pezzi omogenei. In fatti, appena incomincia il raffreddamento, la lega atomica la meno fusibile che possa prodursi, si cristallizza, e la massa si restringe; ma bentosto la pressione della colonna metallica sforza la lega liquida a scorrere nello spazio vuoto, che si è fatto alla circonferenza od a risalire verso la parte elevata della forma. Dal che ne viene che si stabilisce una separazione in tal modo che a qualche distanza della base inferiore del *lingot* ed al suo centro si trova il massimo di rame, mentre alla circonferenza del *lingot* verso la base inferiore ed in tutte le sue parti alla base superiore si trova il massimo di stagno. Questa cosa è stata posta fuori di dubbio dalle esperienze del signor Dussaussoy, fatte sui lingotti quadrati o schiacciati di tredici pollici di altezza.

	Alla superficie ed a 6 pol. dalla base.	Al centro ed a 6 pol. dalla base.	Alla base superiore c.a.d. al getto.
Forma in terra. Lingot. quadrato di 3 poll. sopra 13 di altezza, pesante 40 l.	Rame 98,9 Stagno 12,1 111,0	100,6 10,4 111,0	100,5 10,5 111,0
Forma in sabbia, minori dimensioni.	Rame 99,9 Stagno 11,1 111,0	100,9 10,1 111,0	92,9 18,1 111,0

2183. Il signor d'Arcet ha dimostrato che la tempera produce nel bronzo un effetto assai notevole di cui le arti hanno potuto ricavare spesso gran partito. Questa lega acquista in fatti colla tempera una malleabilità che permette di lavorarla al martello; diviene più flessibile e qualche volta più tenace; la sua durezza e la sua densità diminuiscono sempre. Il colore e la grana della lega

trovansi spesso alterate esse pure. La tempera modifica anche il suono di questa lega e lo rende più grave.

Le arti ricavano partito di queste diverse proprietà per la fabbricazione dei tamtams, dei cembali, delle medaglie o delle monete. In fatti, i pezzi colati, indi temperati, possono essere lavorati al martello, al torno, o battuti col bilanciere. Quando sono ultimati, si rende loro colla ricolta, la durezza del bronzo.

Risulta dalle esperienze del signor Dussan-soy che la lega formata di 8 atomi di rame sopra 1 di stagno è quella che regge meglio alla tempera. La sua tenacità aumenta sempre con questa operazione, qualunque sia la grossezza del lingot; mentre le altre leghe guadagnano in tenacità a deboli dimensioni, ma ne perdono al contrario quando i pezzi hanno più di quattro o cinque linee di grossezza. Ecco alcuni dei risultamenti stati ottenuti a questo proposito.

	Rame 95 Stagno 5	90 10	85 15	80 20	75 25
	100	100	100	100	100
Prima della tempera, densità	7,92	8,08	8,46	8,67	8,57
Dopo la tempera, densità	7,89	8,00	8,35	8,52	8,31
Prima della tempera, durezza	100	100	100	100	100
Dopo la tempera, durezza	99	98	96	92	91
Saggio di $3\frac{1}{4}$ linee di grossezza. } pr. della tempr., tenacità dopo la tempr., tenacità	80 100	66 100	48 100	50 100	70 100
Saggio di 8 linee di grossezza. } pr. della tempr., tenacità dopo la tempr., tenacità	100 75	100 78	80 100	80 100	100 35

Questi risultamenti abbracciano, come si vede, tutti i bronzi adoperati nelle arti, e fanno conoscere le loro proprietà le più importanti. Sembra molto evidente che la lega formata di 8 atomi di rame sopra 1 at. di stagno guadagni assai più in tenacità delle altre, e che per conseguenza conservi questa proprietà sotto più forti dimensioni. Sgraziatamente i numeri relativi alla durezza ed alla tenacità non sono paragonabili che per la stessa lega, ciò che impedisce di colpire la relazione esatta che lega senza dubbio queste proprietà in questi diversi composti.

3184. Alcuni fatti osservati per azzardo avendo fermata l'attenzione sulla composizione del bronzo, si è creduto in questi ultimi anni che la presenza di un poco di ferro potesse migliorarne singolarmente le qualità. Il signor Dussanssoy ha stabilito perfettamente le condizioni nelle quali questa aggiunta può essere utile. Ha fatto le sue esperienze coll' introdurre nel bronzo fuso delle quantità convenienti di latta. Egli ha veduto che al di là di due centesimi questa aggiunta diveniva nociva. La miglior lega risulta da cento parti di bronzo ordinario con una parte di latta. Le qualità che il ferro comunica al bronzo sono limitate agli oggetti di piccola dimensione, e scompajono quando si cola la lega in grossi pezzi. Paragonando del bronzo ferroso col bronzo fatto con metalli purissimi, non vi si scorge miglioramento. L'uso del bronzo ferroso dovrebbe dunque limitarsi alla fabbricazione di piccoli oggetti od al miglioramento di vecchi bronzi impuri.

Il bronzo ferroso è più duro e più tenace del bronzo ordinario negli oggetti di piccola dimensione. È sempre meno fusibile di lui; e per ciò è meno disposto a soffrire dei rigonfiamenti nei getti in sabbia; inconveniente che si manifesta nel bronzo ordinario. La superficie del pezzo gettato si consolida rapidamente alle pareti della forma, e quindi non lascia più penetrare l'aria nella massa. Ma questi preziosi vantaggi scompajono nelle forme di terra che non occasionano delle bolle nel bronzo comune; scompajono egualmente nelle forme in sabbia ben fatte.

Unendo tre parti per cento al più di zinco al bronzo ordinario, si ottengono analoghi risultamenti.

Il piombo offre al contrario gravi inconvenienti. Facilita l'ossidazione, ed aumenta così la perdita che essa produce. Si divide d'altronde inegualmente nel *lingot*, e tende a portarsi verso la parte inferiore del pezzo come lo dimostrano i risultamenti seguenti ottenuti col far l'analisi delle diverse parti di un pezzo di quattro, ridotto fuori di servizio pei solchi considerabili fatti dalle palle nell'interno dell'anima.

	Alla piastra banda della culletta.	Al primo rinforzo esternamente.	Al bouelet internamente.
Rame . . .	101,11	101,42	102,41
Stagno . . .	9,66	9,58	8,59
Piombo . . .	0,23	tracce	0,00
Zolfo . . .	tracce	tracce	tracce
	111,00	111,00	111,00

2185. *Bronzo monetario.* La notabile durezza del bronzo non temperato avrebbe dovuto indicare una delle sue migliori destinazioni, quand'anche l'uso che gli antichi ne avevano fatto non fosse bastato per formare l'attenzione dei metallurgisti. Si è la sua applicazione alla fabbricazione delle medaglie e delle monete di basso valore. In fatti le condizioni indispensabili ad osservarsi nella scelta de' metalli destinati a questo uso, sono la finezza della grana, la durezza e la resistenza all'azione ossidante dell'aria umida. Queste qualità si trovano riunite ad un grado elevato nel bronzo. La sua durezza è considerevole; essa è tale che dei rilievi o delle incisioni in bronzo, ripiene di segni i più delicati, hanno potuto resistere circa venti secoli senza alterarsi. Sotto il rapporto dell'azione ossidante dell'aria umida il bronzo merita ancora una decisa preferenza. Trovasi continuamente nei terreni umidi delle medaglie battute nei primi tempi storici, le quali vi si trovano sepolte probabilmente da più secoli. Per verità, sono più o meno alterate, ma non lo sono abbastanza perchè l'antiquario non vi saprà tutti i documenti di cui ha bisogno. A questi vantaggi, si aggiunge anche quello del mediocre valore della materia, il quale garantisce la durata del prodotto che non deve essere trascurata. In un oggetto d'arte in cui si può quasi sempre distinguere la mano d'opera e la materia, la gittata della più lunga durata è sempre in favore del maggiore dei due valori. Le monete d'oro, d'argento, le medaglie degli stessi metalli, e quelle di platino, vengono continuamente rimesse in opera sotto altre forme. Quelle di bronzo che non hanno valore che per la mano d'opera, vengono in vece conservate con molta cura. Si è per avere mal colpito il punto di vista sotto il quale debbono essere considerate le medaglie e le monete basse, che al rinascere delle arti, si è creduto che il rame potesse raggiungere lo scopo che si doveva aver di mira. Ora, l'esperienza ha dimostrato completamente il contrario poichè non solo, l'attrito fa scomparire tutte le finezze delle figure in meno di dieci anni di circolazione, ma in oltre quando per azzardo si pone un pezzo di rame fuso in un luogo umido, non tarda a distruggersi per l'ossidazione. Ad onta di questi inconvenienti, il rame per la sua malleabilità, e per la facilità con cui riceve l'impronta de' conii venne preferito al bronzo quando sotto Enrico II si stabilì in Francia la zecca delle medaglie. Il bronzo è in fatti duro, poco duttile, e presenta molte difficoltà di fabbricazione.

In oggi la fabbricazione delle monete e delle medaglie di bronzo, grazie alla scoperta del signor d'Arcet, non offre più alcuna difficoltà. Il signor Pnymauriu figlio l'ha messa in attività alla zecca delle medaglie. Si gettano da prima i pezzi; indi si temperano per renderli maleabili; vi si danno alcuni colpi; in fine si ricuocono e si bronzano.

Tutte le leghe che contengono per 100 da 7 ad 11 di stagno, od anche di stagno e di zinco, sono atte a questa fabbricazione. Una quantità minore di metalli bianchi le renderebbe troppo molli; una dose maggiore le renderebbe troppo fragili.

Bronzo de' cannoni. Questa è una lega che è sempre formata in Francia di 100 parti di rame e di 11 di stagno. Si sono fatti numerosi esperimenti per rimediare alla distruzione così rapida delle bocche da fuoco modificando la loro lega; ma questi tentativi non ebbero risultamenti ducisi.

Si sa soltanto che la lega adottata in Francia è in generale dotata di tutte le qualità richieste, purchè si abbia cura di formarla con metalli puri. Questa precauzione, difficile ad usarsi anche con metalli nuovi, lo è ancor di più quando trattasi di rifusioni. Laonde si trovauo di rado dei pezzi la cui lega sia perfettamente pura.

Si cerca di dare al bronzo de' cannoni una tenacità sufficiente per resistere all'urto delle palle. Siccome la durezza aumenta colla proporzione dello stagno, ma nello stesso tempo la tenacità diminuisce, così vi deve essere un limite al di qua ed al di là del quale le qualità della lega si deteriorano.

Il maggior difetto delle bocche da fuoco dipende dalla separazione che si stabilisce nella lega nel momento del raffreddamento della sostanza. Ne risultano dei granj di lega più ricchi di stagno, e per conseguenza abbastanza fusibili per liquefarsi nel momento dell'esplosione.

La composizione del bronzo, la sua temperatura al momento della colata, il tempo necessario pel raffreddamento, sono altrettante cause che influiscono sulle qualità delle bocche da fuoco. Le alterazioni che hanno luogo nel momento della colata sono difficili a dominarsi. Due pezzi colati simultaneamente collo stesso bronzo offrono qualche volta tali differenze, che uno di essi può appena resistere ad alcuni colpi, e l'altro al contrario non offre alcuna alterazione dopo un lungo servizio.

Oltre a queste diverse circostanze, è stato riconosciuto dietro molte prove, che la stessa lega non conviene per tutti i calibri. Pei pezzi da otto ed al di sotto, sembra

che la miglior proporzione sarebbe quella di 100 p. di rame sopra 8 di stagno. Pei pezzi da 12 ed al di sopra bisognerebbe preferire la lega ordinaria di 100 di rame sopra 11 di stagno.

Il signor Gay-Lussac ha sviluppati i motivi di questa preferenza. Essa è fondata sulla discussione attenta delle cause che fanno d'ordinario deperire le bocche da fuoco. Queste cause dipendono da difetto di tenacità, da difetto di durezza, dalla fusione o dall'azione dello zolfo che fa parte della polvere.

I pezzi che mancano di resistenza non possono sopportare che piccol numero di colpi. Trecento o cinquecento colpi li mettono fuori di servizio. In molti casi ne basta un numero assai minore. Il deprimimento dipende allora dalle screpolature, dalle solcature e dagli scuttimenti. In generale la lega rimanendo la stessa, la sua durezza e la sua tenacità diminuiscono col volume dei pezzi. I pezzi di forte calibro resistono dunque meno di quelli di piccolo calibro.

Gli effetti dovuti alla fusione delle macchie ricche di stagno, al par di quelli che dipendono dalla formazione dei zolfuri di stagno e di rame, sono più lenti a manifestarsi. Non si scoprono che dopo un grande numero di colpi, ed un pezzo non viene posto fuori di servizio per questa causa che dopo tre o quattromila colpi. Si producono allora delle cavità che risultano dalla scomparsa di una parte del metallo, posto in fusione da un eccesso di stagno o per la sua combinazione collo zolfo.

2186. *Bronzo dei tamtams e dei cembali.* La lega dei tamtams è stata spesso analizzata. Vi si è ritrovato sempre 78 di rame e 22 di stagno. La sua densità è eguale a 8,815. Quella dei cembali è stata l'oggetto di un grande numero di prove fatte dal signor d'Arcet che ha trovato per composizione media di molti di questi strumenti, 80 di rame e 20 di stagno.

Si era tentato più volte di fabbricare dei tamtams dietro questo dati, ma, come poteva aspettarsi, la lega ottenuta si rompeva colla percossa. Le proprietà che la tempera sviluppa nel bronzo hanno sciolto il problema. Il signor d'Arcet cui è dovuta questa scoperta, l'ha posta a profitto per la fabbricazione dei cembali, ed ha dato tutte le indicazioni necessarie per la fabbricazione dei tamtams.

Solitamente gli oggetti che si vogliono fabbricare si fanno di getto. Si riscaldano i pezzi a rosso cerasa, e dopo di averli stretti tra dischi di ferro, si immergono nell'acqua fredda. La lega in tal modo compressa non

può sformarsi per effetto della tempera, e questa operazione vi comunica abbastanza malleabilità perchè si possa lavorarla al martello, come si usa pei tamtams.

Uno degli effetti i più notabili della tempera per riguardo a questi oggetti, consiste senza dubbio nell'aumento di tenacità che la lega ne riceve. Si è dessa che li rende resistenti alle percosse assai forti ed a grandi vibrazioni. Si è ancor dessa che li rende capaci di essere assottigliati molto come si fa pei cembali senza che si possa temere che si rompano per la percossa.

Il signor d'Arcet ha dimostrato che si poteva utilizzare questa proprietà in molti casi. Si è veduto di già come se ne è tratto partito per la fabbricazione delle monete e delle medaglie. Il signor d'Arcet l'ha messa a profitto per la fabbricazione dei chiodi delle navi, dei mortai, dei pestelli ecc. Ne ha proposto l'uso per la fabbricazione di tondi o piatti destinati pei grandi stabilimenti. La natura della lega permetterebbe di renderli assai leggeri ed una stagnatura che si rinnovasse da sè stessa garantirebbe da ogni sinistro. Basta in fatti di immergere tutti i giorni questi recipienti dopo di averli lavati, nell'acqua contenente un poco di cremor-tartaro e di stagno. Alcuni istanti bastano perchè si coprano di uno strato di stagno capace di riparare tutti i difetti di continuità che l'uso o lo strofinamento dei coltelli e delle forchette possono aver prodotto. Per questa applicazione, bisognerebbe solo aver cura di far entrare nella lega alcuni centesimi di zinco. Questo metallo faciliterebbe la produzione della stagnatura, decomponendo i sali di stagno contenuti nell'acqua.

Non temperata, la lega dei tamtams è di color grigio bianco, a grana fina e serrata, fragile è più fusibile del metallo de' cannoni.

2187. *Metallo delle campane.* Questa è una lega molto variabile, in cui però si deve cercare di allontanarsi il meno che si può dalle proporzioni adottate pei tamtams e pei cembali. Ciò non ostante, siccome è raro che le campane siano fabbricate con metalli nuovi, si deve aspettarsi di trovarvi spesso dei metalli bianchi diversi dallo stagno. Ecco, secondo Thomson la composizione di una campana inglese :

Rame . . .	80,0
Stagno . . .	10,1
Zinco . . .	5,6
Piombo . . .	4,3

100,0

È certo che le campane debbono quasi tutte contenere 20 o 22 centesimi di metalli bianchi, ma bisogna aspettarsi generalmente di trovarvi del piombo o dello zinco che sono assai meno costosi dello stagno. Vi si trova anche del bismuto, e dell' antimonio in piccola quantità.

Questa lega deve aver sempre una grana fina e compatta; deve essere assai fusibile e molto sonora. Queste qualità trovansi riunite nel più alto grado nelle leghe pure di rame e di stagno; l'aggiunta degli altri metalli nuoce più o meno, ma il piombo è ancora più pregiudizievole dello zinco.

Durante la rivoluzione francese, si è dovuto estrarre il rame dal metallo delle campane e si ottenne l'intento, con una serie di operazioni semplici che verranno indicate in seguito. Si è ritrovato che i metalli bianchi ascendevano sempre almeno a 15 centesimi del peso della lega ed al più a 25. Questa latitudine è molto grande.

I timbri d'orologeria, i campanelli delle stanze sono in generale di egual composizione delle campane. Qualche volta vi si fa entrare dello zinco.

Si è una lega di questa specie che si adopera in Inghilterra per fabbricare le lamine con cui si leva l'eccesso di colore dei cilindri da stampare nelle manifatture di tele dipinte. Rassomiglia all'ottone ordinario, ma è più duro e meno flessibile. Contiene secondo il signor Berthier

Rame . . .	80,0
Zinco . . .	10,5
Stagno . . .	8,0
	98,5

2188. *Specchj di telescopj.* Questa è una lega formata di 33 parti di stagno e 66 di rame. È di un bianco d'acciajo, assai duro, molto fragile, ed acquista un bel pulimento. Altre combinazioni possono essere impiegate allo stesso uso.

2189. I processi che conviene adoperare per l'analisi del bronzo e dell'ottone si riducono a due.

Il primo ed il più sicuro è stato posto in uso dal signor Berthier. Si prende l'ottone od il bronzo ridotto in limatura e si trattano coll'acido nitrico. Il rame, lo zinco ed il piombo formano dei nitrati solubili, mentre lo stagno si converte in acido stannico insolubile. Si raccoglie quest'ultimo sopra un filtro e si versa dell'acido zolfurico nel liquore per precipitarne il piombo allo stato di zolfato. Il liquore essendo acido e diluito con acqua, vi

si fa passare una corrente di idrogeno zolfurato. Il rame si depona allo stato di zolfaro. Finalmente, si porta all'ebollizione per espellere tutto l'idrogeno zolfurato in eccesso, e vi si versa del carbonato di soda in quantità sufficiente per precipitare tutto lo zinco. Il secondo processo è più complicato. Si discioglie nell'acido nitrico e si separa l'acido stannico. Il liquore filtrato viene liberato dal piombo coll'acido zolforico. Si aggiunge allora dell'acido idroclorico al liquore e si fa evaporare. Bisogna aggiungere dell'acido idroclorico sino a che si sviluppa del gas nitroso, onde ricondurre il residuo allo stato di cloruro di rame, e di cloruro di zinco. Si discioglie questo residuo nell'acqua, che si rende acida con un poco di acido idroclorico e se ne precipita il rame con una lastra di ferro. Si raccoglie il rame, si lava e si discioglie nell'acido nitrico per precipitarlo di nuovo colla potassa, onde dosarlo allo stato di ossido. In quanto al liquore che contiene il ferro e lo zinco, bisogna aggingervi un poco di acido nitrico e far bollire, onde perossidare il ferro. Il ferro si separa dallo zinco coi carbonati o coll'acido acetico, come se si trattasse di separare il ferro dal manganese.

Se la lega contenesse del ferro, si tratterebbe coll'acido nitrico, ciò che darebbe l'acido stannico. Si separerebbe il piombo coll'acido zolforico, ed il rame coll'idrogeno zolfurato. Bisognerebbe in seguito perossidare il ferro con un poco di acqua regia, operarne la precipitazione col carbonato d'ammoniaca e precipitare in fine lo zinco col carbonato di soda.

Stagnatura del rame.

2190. La stagnatura del rame consiste nell'applicare sopra questo metallo uno stato sottile di stagno puro o di una lega di stagno o di piombo, oppure finalmente di una lega di stagno e di ferro. Entreremo in qualche particolarità su queste operazioni.

Proust ha fatto stagnare cinque lastre di rame di un piede quadrato, e vi ha determinato attentamente la perdita che esse avevano sofferto colla raschiatura, operazione che ha per iscopo di levarvi lo strato superficiale di ossido.

La prima ha perduto	288 grani
La seconda	350
La terza	355
La quarta	360
La quinta	393
Media	349

Si sono disposte le lastre nell'ordine della loro maggior perdita e basta un solo colpo d'occhio per convincersi che dipende dall'operaio di far soffrire più o meno perdita ai pezzi che gli sono affidati. La media, dietro queste esperienze, è di due grani e mezzo per pollice quadrato, e la minima di due grani.

Il più delle volte però si suole avvviare il pezzo col mezzo dell'idroclorato d'ammoniaca. A questo effetto, si polverizza con questo sale, si riscalda e si strofina vivamente con della stoppa per diffondere la polvere su tutta la superficie. Quando è divenuta brillantissima, si mette una quantità di stagno conveniente sopra il pezzo che si tiene sempre sul fuoco. Quando lo stagno è in piena fusione, si diffonde con un poco di stoppa strofinando più o meno rapidamente su tutta la superficie del rame, e si continua a strofinare sino alla fine dell'operazione avendo cura di raccogliere l'eccedente dello stagno, in modo da distaccarlo dal pezzo. Per prevenire l'ossidazione dello stagno, si pone spesso sul bagno una piccola quantità di resina che si fonde e copre tutta la sua superficie. Secondo l'esperienze di Proust, una cazzaruola di un piede quadrato di superficie e le cinque lastre precedentemente indicate, hanno preso colla stagnatura le seguenti quantità di stagno puro.

Cazzaruola	140 grani
Prima lastra . . .	144
Seconda	178
Terza	200
Quarta	208
Quinta	230
Media	183

Questa quantità presenta dunque grandi variazioni. Il minimo è 1 grano per pollice quadrato; il massimo $1 \frac{5}{8}$ e la media $1 \frac{2}{8}$. Si potrebbe credere dietro ciò che la quantità di stagno che si unisce col rame è assai variabile, ma queste differenze procedono evidentemente dalla liquidità imperfetta dello stagno puro in fusione. Ne risulta che l'eccesso di questo metallo rimane attaccato a quello che forma la vera stagnatura. Poichè d'altronde lo strato che costituisce quest'ultimo è uniforme e le differenze sopra indicate dipendono dalla destrezza maggiore o minore dell'operaio. Se comprime più o meno colla sua stoppa, determina una quantità di stagno in eccesso maggiore o minore a distaccarsi ed a scorrere nella parte inferiore. Giova di osservare a questo propo-

aito, che la parte dello stagno che può levarsi via in questa maniera, non ha una aderenza sufficiente per rimanere in posto quando il pezzo verrà sottoposto all'azione del calore. Tosto che la temperatura si innalza al punto di fusione dello stagno, essa si fonde e scola, mentre lo strato di vera stagnatura resiste benissimo a questa stessa temperatura. L'interesse dell'operaio e quello del consumatore sono dunque d'accordo in questa circostanza.

Ravvicinando i risultamenti prodotti dalla raschiatura e dalla sosseguente stagnatura, si vede che se si levano via due libbre e mezzo di rame, vi si sostituisce soltanto una libbra ed un quarto di stagno. Il pezzo perderebbe dunque definitivamente una libbra e tre quarti del suo peso.

La stagnatura, anche la più diligentata, non è di lunga durata, e questa durata è ad un di presso costante. Quando è fatta collo stagno puro, il suo colore è di un bianco d'argento e acquista una tinta giallastra tosto che soffre un principio di ossidazione.

Diverse cause concorrono alla distruzione della stagnatura dei vasi adoperati negli usi domestici; cioè l'ossidazione per effetto dell'aria, la soluzione prodotta dagli alimenti acidi e il consumo per lo strofinamento dei cucchiaini e pel pulimento colla sabbia. Se si esamina ciò che accade ad un vaso di questa specie, si vedrà che la prima volta che viene adoperato per riscaldare dei corpi grassi, l'eccesso di stagno entra in fusione e cola al fondo, dove si ritrova sotto forma di piccoli grani. In quanto allo strato di vera stagnatura, essa non resiste di più di un mese se si fa uso tutti i giorni dello stesso vaso. La maggior parte viene portata via nella pulitura. Una parte incalcolabile si distacca per lo strofinamento dei cucchiaini e si mescola cogli alimenti. Finalmente una quantità maggiore o minore viene disciolta dagli ingredienti acidi adoperati dai cuochi. L'esperienza prova che quest'ultima parte, la sola che meriti qualche attenzione, non offre inconvenienti nelle circostanze ordinarie, e che i sali di stagno che si mescolano cogli alimenti per l'uso dell'aceto o del sugo di limone, non offre pericoli reali.

2191. *Stagnatura con una lega di piombo o di stagno.* Si fa entrare generalmente nella lega adoperata a questo uso un terzo od un quarto di piombo. Di raro ascende alla metà. Con un poco d'abitudine e confrontando i pezzi stagnati colla stagno con quelli stagnati colla lega si può distinguerli facilmente a colpo d'occhio. Quello che contiene del piombo offre un colore azzurrognolo simile a quello del mercurio purissimo. L'operazione si eseguisce nello stesso modo

come nel caso precedente. Ma la lega essendo fusibile a 170.° c. incirca, vale a dire molto al di sotto del punto di fusione dello stagno puro, ne risulta che la lega cola meglio e che se ne attacca meno alla superficie del pezzo. Ogni pollice quadrato di superficie non ne prende che un grano.

Gli inconvenienti sanitari che possono risultare dalla presenza del piombo in queste stagnature, hanno dato origine ad una lunga controversia alla quale Proust ha posto fine con esperienze assai accurate. Supponendo che la stagnatura sia fatta con una lega di 2 stagno ed 1 piombo e che una cazzaruola di un piede quadrato per es. possa servire per 45 giorni prima di aver bisogno di essere stagnata di nuovo, si vede, col mettere le cose al peggio, che questo vaso avrebbe perduto 72 grani di lega. Si avrebbe quindi 24 grani di piombo da ripartirsi in 45 giorni, vale a dire per giorno circa un mezzo grano di piombo. È evidente che un vaso di questa capacità fornirebbe degli alimenti a cinque persone almeno; dal che ne segue che ciascuna di esse prenderebbe in ultima analisi, $\frac{1}{10}$ di grano di piombo metallico al giorno. Questa quantità di già limitatissima, diviene nulla se si osserva; 1.° che non si aspetta mai che il rame sia interamente posto a nudo per rinnovare la stagnatura; 2.° che la maggior parte della lega è veramente tolta via dai frequenti polimenti del vaso; 3.° che per distaccare delle particelle di lega durante la confezione degli alimenti, bisogna servirsi di cucchiaj di ferro o d'altro metallo, e che si può rimediare a questo inconveniente col far uso di cucchiaj di legno; 4.° finalmente che gli alimenti acidi capaci di agire sulla stagnatura, disciolgono sempre lo stagno senza intaccare il piombo.

Quest'ultimo risulamento, che la teoria dei rapporti elettrici dei metalli fra loro permettono di prevedere, è stata verificata da Pronet in questo caso particolare in un modo assai soddisfacente. Fece stagnare otto cazzernole con diverse stagnature nell'ordine seguente:

- | | |
|-----------------------|--------------|
| 1.° stagno puro. | |
| 2.° stagno 95, piombo | 5. |
| 3.° stagno 10, piombo | 9. |
| 4.° stagno 15, piombo | 85. |
| 5.° stagno 20, piombo | 80. |
| 6.° stagno 25, piombo | 75. |
| 7.° stagno 30, piombo | 70. |
| 8.° stagno 50, piombo | 50. |
| <hr/> | |
| 9.° — | piombo puro. |

Astrazione fatta dal vaso stagnato col piombo puro, che pel suo colore azzurragnolo ed appannato verrebbe sempre respinto dal consumatore, Proust riferisce che l'azione dell'aceto sopra gli otto primi diede i seguenti risultati. Si fece uso di aceto assai forte; lo si fece bollire sino a riduzione al quarto del suo volume e si trovò che aveva disciolto una discreta quantità di stagno, ma fu impossibile di ritrovare la più piccola traccia di piombo. Ciò nonostante le cazzuole stagnate colle leghe avevano sulla loro superficie interna un lieve deposito grigio polveroso facile a distaccarsi che Proust riconobbe per piombo metallico. Questo deposito dava alla stagnatura un color plumbeo, tanto più deciso quanto maggiore era la quantità del piombo della lega. Il maggiore di questi depositi non ascendeva al peso di mezzo grano. Questi risulamenti si collegano evidentemente coll'azione ben nota dello stagno metallico sopra le soluzioni saline del piombo. Lo stagno, messo in contatto con esse, si impossessa dell'ossigeno e dell'acido e precipita il piombo allo stato metallico subentrando al suo posto. Si vede, dietro questo fatto, che un acido messo in contatto ad un tempo col piombo e collo stagno, scioglierà sempre quest'ultimo senza intaccar l'altro, sinchè lo stagno non sarà scomparso interamente. Ma nello stesso tempo Proust ebbe occasione di osservare un fenomeno che ha acquistato una grande importanza pratica. Il primo vaso stagnato collo stagno puro gli ha offerto dei disegni in zone concentriche intralciate le une nelle altre, evidentemente prodotte dalla cristallizzazione dello stagno posto a nudo. Questo è il fenomeno del *marezzato metallico*. Questo genere di esperimenti facili ad eseguirsi, permetterà sempre di distinguere con certezza la stagnatura collo stagno fino, ed i vasi di stagno fino dalla stagnatura e dai vasi che contengono del piombo. Proust si è assicurato che non aveva luogo nelle leghe che contenevano 1/20 di piombo.

Abbiamo dato qualche sviluppo a questo articolo, ed abbiamo segnato passo a passo, il lavoro di Proust, che ci ha offerto delle particolarità assai interessanti, e notabili per la loro chiarezza, onde popolarizzare per quanto si può dei fatti di una grande importanza pratica. Sembra che tutte le difficoltà sarebbero tolte se si facesse uso costantemente di stagno puro; ma vi sono molte circostanze nelle quali non si può astenersene. Questo genere di stagnatura non è opportuna che pei pezzi di grande superficie, nei quali l'operaio può agire liberamente. Ma in tutti i casi in cui si tratta di far penetrare la stagnatura

nelle pieghe delle scanalature od al fondo dei vasi stretti e lunghi, si deve dare la preferenza ad una lega di stagno e di piombo. Questo cola meglio, si applica più esattamente e copre tutte le superficie angolose in modo uniforme che rende il lavoro più facile.

Ritengasi però che in tutti i casi bisogna aver cura come nella stagnatura ordinaria, di rinforzare il fondo dei pezzi destinati ad un servizio attivo col mezzo di un grosso strato di stagnatura. Proust indica la proporzione di 3 stagno ed 1 piombo come la più opportuna per questi rinforzi o sopraccarichi.

2192. *Stagnatura con una lega di stagno e di ferro.* Il signor Biberel ha fatto conoscere un metodo di stagnatura che meriterebbe di essere più generalmente adottato. Consiste nel far uso di una lega di 6 parti di stagno e di 1 parte di ferro di cui abbiamo di già parlato. L'uso di questa lega offre è vero, alcune difficoltà; ma si potrebbe renderla più maneggevole col diminuire la dose del ferro.

Per istagnare il rame con questa lega, bisogna portare la temperatura del rame un poco al di sotto del rosso, appoggiar fortemente il pezzo di lega sul rame e strofinarlo lentamente. Queste precauzioni hanno per oggetto di rimediare alla difficoltà colla quale questa lega entra in fusione, ciò che ne fa del resto il merito principale. Quando il pezzo è coperto, si lascia raffreddare e si graffia leggermente la sua superficie con un raschiatojo. Finalmente si stagna come al solito, ma solo con un lieve strato di stagno puro.

Questa stagnatura è assai più durevole dell'altra sia a causa della fusione più difficile, sia a causa della grossezza dello strato che esso forma e che è in circa sette volte maggiore. Non si è dunque costretti di rinnovarlo così spesso, ciò che la rende ad un tempo più economica e più salubre.

D'altronde, l'aderenza di questa stagnatura è tale, che si potrebbe in molti casi lavorare le lastre stagnate, coi processi in uso pel rame puro. Può sopportare l'azione del laminatojo, e si sono battute delle medaglie con lastre stagnate in tal modo senza che lo strato della stagnatura si sia screpolato e sollevato e senza che abbia per nulla perduto della sua aderenza col rame. La perfetta aderenza che evvi tra questa stagnatura ed il rame dipende senza alcun dubbio dalla temperatura elevata alla quale se ne fa l'applicazione. Diminuendo la dose del ferro, si perderebbe dunque da questo lato; si otterrebbero degli strati di sta-

guo più sottili, e si avrebbe in fine una stagnatura più fusibile. Ma l'operazione sarebbe più facile e si avrebbe maggior facilità a determinare gli operai a servirsene.

2193. *Stagnatura per via umida.* Il rame non può essere stagnato per via umida, ma l'ottone a causa dello zinco che contiene, si presta perfettamente a questa operazione, la quale viene eseguita per imbiancare le spille. Nulla evvi di più facile che di rivestire le spille o gli oggetti d'ottone di uno strato sottile di stagno puro. Bisogna al principio avvivare le spille con una soluzione di cremor-tartaro, con acqua carica di feccia di vino, od anche con acqua contenente della feccia di birra.

Terminato l'avvivamento, si pongono gli oggetti che si vogliono stagnare in un bacino di rame a fondo piatto. Se si tratta di spille per es. si mette uno strato di spille, al di sopra uno strato di stagno in grani ed indi uno strato di cremor-tartaro, e così di seguito sino a che il bacino si trovi pieno. Si riempie finalmente adagio il bacino di acqua e si fa bollire per un'ora. A capo di questo tempo, le spille sono stagnate perfettamente.

Questa operazione è facile a comprendersi. Il cremor-tartaro discioglie lo stagno con sviluppo d'idrogeno. Si forma un tartrato doppio di protossido di stagno e di potassa. L'ottone o piuttosto lo zinco che contiene decompone questo sale di stagno; lo zinco passa nella soluzione e lo stagno si precipita sulle spille dove forma uno strato sottile e perfettamente continuo.

Packfong o rame bianco della China.

2194. Questa è una lega assai notevole adoperata da lungo tempo dai Chinesi; e che si fabbrica ora in Francia in grande quantità. Questa lega ha quasi la bianchezza dell'argento. Acquista un bel pulimento; è molto sonora. È discretamente malleabile a freddo, ed a calor rosso, ma si sgrana a calor bianco.

Non si può laminarla che con grandi precauzioni. Tutte le volte che si passa al laminatoio, bisogna riscaldarla a rosso cerassa, e lasciarla raffreddare completamente. Quando si manifestano delle screpolature, si fanno scomparire col martello.

Gli orefici fanno passare la pietra pomice sul packfong come sull'argento. Vi si dà il colore, immergendolo in un miscuglio di 100 parti d'acqua e di 14 parti di acido zolfurico.

Ecco la composizione dei diversi packfong.

	Per cucchiaj e forchette.	Per guarnizioni di coltelli, ecc.	Per oggetti laminati.	Per oggetti che hanno saldature.	Più bianco ma più agro e più duro.	Packfong chinese.
Rame	50	55	60	57	53	40,4
Niccolo	25	22	20	20	22	31,6
Zinco	25	23	20	20	23	25,4
Piombo	0	0	0	3	0	0,0
Ferro	0	0	0	0	2	2,6
	100	100	100	100	100	100,0

La fabbricazione del packfong è assai semplice. Vi si adopera il niccolo spongoso che ci viene dalle fabbriche di Germania. Dopo di aver rotto il niccolo in pezzi della grossezza di una noccinola e diviso il rame e lo zinco, si mescolano insieme questi tre metalli e si mettono in un crocinolo, avendo però cura che vi sia del rame al di sopra ed al di sotto. Si ricopre il tutto con polvere di carbone e si riscalda in un forno a vento. Bisogna rimescolare frequentemente il miscuglio affinchè il niccolo entri in combinazione; bisogna inoltre tenere la lega per molto tempo in fusione a rischio di perdere alcuni centesimi di zinco.

Quando si rifondono i ritagli e le limature di packfong vi si aggiungono 3 o 4 centesimi di zinco per rimpiazzare quello che si volatilizza.

Leghe di rame e di antimonio.

2195. Quella che si ottiene con 25 parti di antimonio e 75 parti di rame è fragile, lamellosa e violetta. Acquista un bel pulimento. È più fusibile del rame. La lega perde il color violetto quando contiene i due metalli in parti eguali. Acquista una tinta sempre più biancastra a misura che si aumenta la proporzione d'antimonio.

Analisi delle sostanze cuprifere.

2196. Il rame si dosa allo stato di deutossido calcinato, che si ha cura di pesare celeremente, perchè assorbe tosto l'umidità dell'aria. Si precipita dalle sue soluzioni cogli alcali fissi o coi carbonati alcalini. Si riscalda in seguito fino a rosso il carbonato o l'idrato ottenuto. Si dosa anche il rame allo stato metallico precipitandolo collo zinco o col ferro od anche col piombo. Si adoperano delle spran-

ghe di ferro grosse e ben malleate. Il rame non si precipita benissimo da tutte le soluzioni col ferro. Si dà la preferenza alle soluzioni ottenute coll'acido zolfurico, o meglio ancora a quelle fatte coll'acido idroclorico. Bisogna che abbiano un eccesso d'acido. Questa precipitazione si fa lentamente a freddo, e prontamente a caldo. Il rame così precipitato è molto diviso e facilmente ossidabile; bisogna lavarlo prontamente e farlo essiccare nella stufa; ma val meglio ancora riscaldare questo rame in un crociuolo coll'ossido rosso di mercurio e ricondurlo così allo stato di deutossido.

Lo zinco precipita il rame da tutte le sue soluzioni; si fa uso di spranghe di zinco malleato. Il piombo non può servire a precipitare il rame dalle sue soluzioni zolfuriche ed idrocloriche, perchè vi forma dei sali insolubili. Val meglio adoperare lo zinco quando sia possibile.

In generale, si può dunque precipitare il rame dalle sue soluzioni col ferro o collo zinco, cogli alcali fissi o coi loro carbonati. Per dosarlo, bisogna sempre ricondurre questo metallo allo stato di deutossido con processi opportuni.

I mezzi che si adoperano per separare il rame dagli altri metalli sono in generale gli stessi di quelli stati indicati pel cobalto e pel nichel. Si fa uso inoltre di un agente molto efficace, l'idrogeno zolfurato che precipita il rame dalle sue soluzioni, senza intaccare i metalli delle tre prime sezioni, nè molti di quelli della quarta. L'idrogeno zolfurato separa il rame allo stato di bisolfuro; ma in luogo di pesarlo sotto questa forma, val meglio convertire lo zolfuro in deutossido coll'arrostitura. Verso la fine della arrostitura, si mescola la sostanza col perossido di mercurio e si riscalda a rosso, onde abbruciare più completamente lo zolfo ed il rame stesso.

Il rame trovasi spesso col cromo. Viene separato come il ferro, trattando la sostanza nel crociuolo colla potassa o col nitrato di potassa. Il cromo passa allo stato di cromato di potassa che si discioglie e l'ossido di rame rimane.

Il rame ed il manganese si separano col precipitare il rame con un metallo, o coll'idrogeno zolfurato. Si precipita in seguito il manganese con un carbonato alcalino oppure con un idrozolfato.

Il rame ed il ferro si separano coll'idrogeno zolfurato. Altre volte si separavano coll'ammoniaca che discioglie l'ossido di rame e che non discioglie il perossido di ferro. Ma in questi ultimi tempi si è trovato che questo pro-

cesso è inesatto e che una parte dell'ossido di rame rimane combinato col perossido di ferro, anche in presenza dell'ammoniaca. Si può anche precipitare il rame col ferro, pesando la spranga prima e dopo l'operazione; si conosce in tal modo la quantità di ferro che è passata nella soluzione e si può dedurla dalla quantità totale del ferro ottenuto. Si possono anche precipitare i due idrati, discioglierli nell'acido acetico, evaporare a siccità e trattare coll'acqua. Si discioglie dell'acetato di rame e rimane del perossido di ferro.

Il rame il niccolo ed il cobalto si separano coll'idrogeno zolfurato che precipita il rame. Si può precipitare il rame col ferro o collo zinco che non hanno azione sui sali di cobalto o di niccolo. I carbonati precipitano il rame col cobalto che d'altronde si precipita in rosa. Si possono trattare gli ossidi coll'acido ossalico che non discioglie che il rame.

Si saggiano spesso le sostanze contenenti rame in via secca. Quando si opera sopra ossidi o carbonati, basta di fonderli in un crociuolo brascato coll'aggiunta di due o tre parti di fuso nero. Se le sostanze contengono del ferro, si innalza moltissimo la temperatura; i due metalli sono ridotti, ma si separano.

Il saggio dei rami impuri può farsi colla copellazione, ma questa operazione ha tanta analogia con quella che si eseguisce in grande per affinare il rame, che ne parleremo soltanto nel trattare della metallurgia del rame.

CAPITOLO XVIII.

PIOMBO. COMPOSTI BINARI O SALINI DI QUESTO METALLO.

2197. **I**L piombo è un metallo noto molto anticamente; se ne parla di già nei libri di Mosè. Gli antichi chimici lo indicavano sotto il nome di *saturno*.

Questo metallo trovasi in grande quantità nella natura e specialmente allo stato di *galena* o protozolfuro di piombo. È adoperato nelle arti sotto forme molto varie.

Il piombo è grigio azzarognolo. Tagliato di fresco, ha splendore; è assai molle ed è dotato di un odore particolare. La sua densità è eguale a 1135, quando la si determina col piombo impuro del commercio, ma quella del piombo perfettamente puro è eguale ad 11,445. Quando si schiaccia il piombo o si batte col martello si riscalda al punto di divenire abbruciante, e ciò non ostante la sua

densità non aumenta sensibilmente. Si pretende anche che la sua densità diminuisca, quando viene battuto a freddo in uno spazio libero. Quando è battuto a freddo in uno spazio limitato essa aumenta. Entra in fusione a 322 centigradi. È dunque fusibilissimo, ma meno dello stagno. È volatile a calor bianco; ma in vasi chiusi, si evapORIZZA pochissimo.

capace di almeno tre gradi di ossidazione, e sembra capace anche di formare un sub-ossido. Alla temperatura ordinaria, si appanna e si copre di uno strato di un ossido grigio appannato che sarebbe questo sub-ossido. È possibile che questo sub-ossido esista, poichè si può formare un sotto zolfo ben determinato che gli corrisponderebbe. Esposto all'aria umida, si ossida più rapidamente e si copre di carbonato di piombo. Il piombo non decompone l'acqua in qualunque circostanza.

Quando viene riscaldato in contatto dell'aria, si forma una fiamma rara ma visibile. Il metallo si converte allora in protossido assai liquido. È certo che nel momento della ossidazione del piombo, si sviluppa molto calore, poichè esponendo comparativamente del piombo e dell'ossido di piombo nello stesso forno, si vede l'ossido di piombo rammollirsi appena, mentre l'ossido che procede dalla combustione cola come un olio. Questa osservazione spiega diverse circostanze che si presentano nell'arte dell'assaggiatore e nella coppellazione in grande del piombo argentifero.

Gli acidi ossigenanti lo disciolgono facilmente. L'acido zolfurico diluito con acqua non lo intacca. Quando è concentrato e bollente, il piombo lo decompone; si sviluppa del gas zolfoso e si forma dello zolfato di piombo. L'acido idroclorico concentrato e bollente agisce un poco sul piombo. L'acqua regia lo disciolgono. L'acido acetico lo discioglie pure, ma soltanto col contatto dell'aria. Gli alcali facilitano l'ossidazione del piombo in contatto dell'aria: si producono dei piombati di queste basi. Il clorato, il nitrato ed il bisolfato di potassa lo ossidano.

2198. Si conoscono delle varietà di piombo assai numerose a causa dei metalli che vi si trovano naturalmente uniti e che colla riduzione non vengano separati completamente. I piombi del commercio contengono quasi sempre del rame. La quantità di questo metallo ascende spesso ad uno o due centesimi. Vi si trova anche dell'antimonio, dell'arsenico, dello zinco e delle tracce d'argento. Non è raro di trovarvi un poco di zolfo. Bisogna dunque portare qualche attenzione nella scelta del piombo, quando si vuole averne di purissimo.

Si trova nel commercio del piombo d'orificeria, procedente dal litargirio scelto; non contiene che un poco d'argento e di rame.

Il piombo d'opera è quello che si ottiene col trattamento immediato della galena argentifera; contiene generalmente del rame e dell'antimonio, e sempre dell'argento.

Si distinguono i piombi mercantili in più qualità che sono più o meno deturpate di metalli capaci di indurirle o di colorire il cristallo nel quale si vuole introdurre l'ossido che producono. Laonde il piombo esente di rame è assai ricercato nelle fabbriche di minio che lavorano per le cristallerie. Il piombo agro contiene d'ordinario da 4 a 6 per 100 di antimonio; qualche volta non contiene antimonio ma dell'arsenico.

Si è con questa aggiunta di arsenico o di antimonio che si indurisce il piombo destinato alla fabbricazione de' pallini da caccia ed a quella dei caratteri da stampa. Laonde il piombo arsenicato viene ricercato dai fabbricanti di piombo da caccia; ed il piombo antimoniato trova un vantaggioso smercio presso i fonditori di caratteri.

Si prepara il piombo sufficientemente puro colla decomposizione dell'acetato di piombo, ma contiene ancora un poco di rame. Si potrebbe ottenere del piombo quasi puro col decomporre il cloruro di piombo col flusso nero; ma riterrebbe ancora dell'argento. Si potrebbe anche averne col decomporre lo zolfato col mezzo di 6 parti per 100 di carbone. Affinchè il piombo ottenuto non ritenga dello zolfo, si rifonde col ferro. Ma allora è difficile di avere del metallo affatto esente di zolfo e di ferro.

Il mezzo il più sicuro di procurarsi del piombo perfettamente puro, consiste nel decomporre la cerusa di Clichy col carbone. Quando sia stata ben lavata, è impossibile che il piombo contenga altri metalli.

Il piombo del commercio contenendo sempre dei metalli che gli danno una durezza variabile, si è spesso nel caso di fare degli assaggi all'amministrazione delle dogane per ottenere dei piombi purissimi ed assai molli per piombare le casse. Ma oltre all'effetto procedente dalla presenza di questi metalli, hanno luogo dei fenomeni particolari, quando si fonde il piombo in contatto dell'aria. Questi sono stati analizzati con diligenza dal signor Coriolis. Noi faremo conoscere i principali risultamenti che egli ha osservato.

2199. Le sue esperienze avevano per oggetto di valutare il peso delle vetture dalla schiacciatura dei cilindri

di piombo posti sotto una delle ruote. I risultamenti variavano notabilmente pei diversi piombi; variavano inoltre per la stessa qualità di piombo, divenendo essa sempre più dura colla rifusione, quando non si prendevano grandi precauzioni contro l'ossidazione. L'ossido di piombo che si forma alla superficie penetra dunque in parte nel bagno metallico; e questo ne assorbe nuove quantità ad ogni nuova fusione. Per evitare questo inconveniente si è dovuto fondere il piombo in un crociuolo munito d'un rubinetto nella sua parte inferiore, mantenere il bagno a rossezza, ricoprirlo di polvere di carbone e rimescolarlo di tempo in tempo con una verga di legno. Si colava in seguito il piombo nella forma con un rubinetto. Con queste precauzioni, i risultamenti divengono costanti. È evidente che la penetrazione dell'ossido nella massa, esercita una grande influenza sulla mollezza del piombo, e che nella fabbricazione dei piombi di dogana, non che nelle fabbriche dei piombi laminati, importa di combinare i processi in modo da evitare diligentemente questo effetto. Si giudicherà meglio del resto, dalle stesse cifre, l'importanza di questa osservazione.

Piombo sperimentato.	Lunghezza del cilindro prima della schiacciatura.	Lunghezza media dopo della schiacciatura.	Carica adoperata.	Schiacciatura.
Del commercio fuso senza precauzione	680	503	1500 kilog.	Variabilissima.
Piombo povero d'assaggio	680	463	1500 id.	Regolare.
Lo stesso rifuso	680	490	1500 id.	"
Piombo precedente della cerusa di Clichy	680	333	1950 id.	Regolare.
Lo stesso rifuso	680	351	1950 id.	Meno regolare.
Lo stesso rifuso di nuovo	680	398	1760 id.	Ancor meno regolare.
Piombo precedente dalla cerusa di Clichy, fuso nel crociuolo a rubinetto	680	303	1760 id.	Regolarissima.
Id. rifuso nello stesso crociuolo	680	311	1760 id.	Regolarissima.
Id. rifuso di nuovo nello stesso crociuolo	680	301	1760 id.	Regolarissima.

In tutte queste prove, il piombo restava sottoposto per un minuto soltanto all'influenza della carica. Il signor Coriolis si è assicurato che i cilindri continuano a schiacciarsi anche dopo 24 ore. Eccone un esempio:

Carica di 1760 kilog., lunghezza del lingot	680
Dopo un minuto	317
Dopo un ora	245
Dopo 24 ore	223

Protossido di piombo.

2100. Il piombo dà origine ad un protossido noto sotto nome di *massicot*, che forma la parte principale dei *litar-girj* del commercio. Fornisce anche un perossido noto sotto il nome di ossido pulice di piombo. Finalmente, fornisce uno o più ossidi intermediarj confusi sotto il nome di *minio*.

Gli ossidi di piombo sono facilmente ridotti dai corpi combustibili, come l'idrogeno od il carbonio. Vengono anche ridotti dai metalli ossidabili, come lo zinco ed il ferro.

Il protossido di piombo è di color giallo sporco quando è polveroso, e chiamasi allora più specialmente *massicot*. Si fonde facilmente; dopo il suo raffreddamento, si presenta in una massa cristallina composta di lamine esaedre regolari, giallo rossastre, trasparenti; si è questo protossido micaceo che chiamasi *litargirio*.

Quest'ossido non è affatto insolubile nell'acqua. Si combina cogli alcali e forma dei composti solubili colla potassa e colla soda. Alla lunga, l'ossido di piombo si separa da questi piombati disciolti ed il signor Labillardiere lo ha ottenuto con questo mezzo in cristalli dodecaedri affatto anidri. La sua precipitazione è dovuta senza dubbio alla combinazione dell'alcali coll'acido carbonico dell'aria.

Il protossido di piombo è una base salificabile molto energica. Forma dei sali neutri cogli acidi i più deboli, e produce anche spesso dei sotto sali solubili e dotati di una forte reazione alcalina. Col mezzo del calore, si combina coll'acido borico e coll'acido silicico. Si combina cogli oli e forma con essi dei composti che rendono l'olio più essiccativo. Si è col mezzo di questa reazione che si prepara l'olio destinato alla pittura.

Il protossido di piombo è uno degli ossidi stati sottoposti all'esame analitico il più attento, in causa del suo uso frequente nella determinazione del peso atomico degli acidi organici. Il signor Berzelius ha sottoposto diverse volte l'ossido di piombo ad esperimenti rigorosissimi, e ha determinata la composizione seguente.

1 at. piombo . .	1294,5	92,83
1 at. ossigeno. .	100,0	7,17
	1394,5	100,0

Forma coll' acqua un idrato che si ottiene col precipitare un sale di protossido con un alcali in lieve eccesso. Questo idrato, esposto all'aria, ne attira l'acido carbonico. È bianco e contiene

1 at. protossido	1394,5	92,5
2 at. acqua	112,5	7,5
	1507,0	100,0

L'ossido di piombo forma dei piombati cogli alcali. Il piombato di potassa è solubile, al pari di quello di soda. Quelli di barite, e di stronziana sono quasi insolubili. I piombati di barite e di stronziana vengono facilmente decomposti da tutti gli acidi ed anche dall'acido carbonico. Il piombato di calce è un poco solubile. Si mette a profitto questa proprietà per tingere i cappelli in nero col mezzo di una pasta formata di ossido di piombo e di latte di calce. In generale, i piombati alcalini sono tutti atti a questo uso. La loro base sgrassa i cappelli e l'ossido di piombo che contengono, forma uno zolfuro nero collo zolfo contenuto nei cappelli.

Nelle arti, il protossido di piombo si prepara allo stato di massicot o di litargirio.

Il massicot per sè stesso non è di alcun uso; per cui non se ne trova in commercio; questo è un prodotto transitorio della fabbricazione del minio. Si ottiene colla ossidazione del piombo ad una temperatura poco elevata ed incapace di mettere l'ossido in fusione. Si separa dal piombo in eccesso colle lavature e colle decantazioni. È di color giallo sporco e polveroso.

2101. I litargirj si ottengono al contrario colla ossidazione del piombo ad una temperatura abbastanza elevata perchè l'ossido si fonda. I litargirj sono dunque meno atti del massicot per la maggior parte degli usi cui vengono destinati, poichè bisogna ridurli in polvere; ma compensano questo inconveniente con diversi vantaggi. Si conservano meglio all'aria; attraggono bensì un poco di acido carbonico, ma meno del massicot che se ne impregnerebbe celaramente. Costano meno del massicot; in fatti questo risulta da una ossidazione fatta espressamente, mentre i litargirj sono un prodotto accidentale ed inevitabile della copellazione del piombo argentifero. Se non se ne trovasse smercio, bisognerebbe ridurli per convertirli in istato di piombo metallico. Si può dunque venderli a minor prezzo del massicot.

Altre volte si distinguevano due specie di litargirj; il *litargirio d'oro* e il *litargirio d'argento*. Il primo è rossastro; il secondo giallo. La differenza è dovuta alla presenza del minio che si trova in quantità notabile nei litargirj rossi e che non si incontra nei litargirj gialli. Queste denominazioni sono esse dovute, al solo colore; oppure gli antichi chimici avrebbero forse osservato che i litargirj gialli sono i soli opportuni per la scorificazione dei minerali d'argento, e che i litargirj rossi, che bisogna evitare di adoperarli per tale uso, possano però servire per scorificare i minerali d'oro? Questo è un problema che io non posso sciogliere.

Nella coppellazione dei piombi d'opera, il litargirio che si produce pel primo è nero o grigiastro; e porta il nome di *abstrich*. Si formano in seguito dei litargirj gialli, ed in fine dei litargirj ordinarij che sono cristallini, lamellosi, micacei e rossastri.

L'abstrich è compatto, nero, un poco metalloide; incomincia a formarsi tosto che il piombo è riscaldato a rosso. La sua tinta va in seguito indebolendosi, e si ottengono dei litargirj grigi e finalmente dei litargirj gialli. L'abstrich nero o grigio viene sempre messo a parte, tanto a causa del suo colore che non permetterebbe di porlo in commercio come litargirio, quanto e specialmente a causa della sua composizione che permette di cavarne miglior partito. In fatti, sonvi nel piombo d'opera dei metalli più ossidabili del piombo, ed i cui ossidi si condensano nei primi prodotti. L'antimonio è in questo caso, e si è alla sua presenza che gli abstrichs debbono i loro caratteri particolari. Ne contengono tutti molta quantità, e spesso se ne trovano 20 cent. secondo il signor Berthier, che ha esaminato un grande numero di abstrichs. Dietro di ciò si vede che basta di ridurre queste sostanze per ottenere a basso prezzo un piombo assai opportuno per la fabbricazione dei caratteri da stampa.

Il color nero degli abstrichs dipende da ciò che l'antimonio almeno in parte, vi si trova allo stato di zolfuro. In fatti, il signor Berthier è giunto a riprodurre artificialmente l'abstrich, fondendo insieme una parte di zolfuro d'antimonio con quattro a sei parti di litargirio. Si riduce un poco di piombo, e si ottiene una sostanza simile agli abstrichs e contenente dello zolfuro d'antimonio, del protossido d'antimonio, e dell'ossido di piombo. La separazione dello zolfuro d'antimonio durante la coppellazione dimostra che il piombo d'opera ritiene sempre una quantità notabile di zolfo.

Gli abstrichs perdono il loro colore coll' arrostitura ; poichè lo zolfuro d' antimonio che contengono , si converte in protossido.

Quando il piombo è cupreo, si ossida molto rame durante la formazione degli abstrichs ; ma quando questa cessa , il rame al contrario si ossida più difficilmente del piombo. Si ottengono dunque dei litargirj meno cuprei , ed il rame ricompare in seguito alla fine della coppellazione.

2202. Il litargirio esercita sopra gli zolfuri metallici delle reazioni che occorreva di esaminare diligentemente per darsi una ragione dei fenomeni che si producono nel trattamento di un grande numero di prodotti metallurgici e nella scorificazione col piombo o col litargirio dei diversi zolfuri , contenenti oro od argento , che si assaggiano con questo processo. Il signor Fournet ha intrapreso a questo proposito una serie di esperienze i cui risultamenti sono stati confermati e sviluppati dal signor Berthier.

Adoperato in quantità sufficiente , il litargirio decompone tutti gli zolfuri ; ma la quantità necessaria per produrre questo effetto , oltrepassa di molto quella che si determinerebbe col calcolo , se si volessi supporre che tutto lo zolfo venisse trasformato in gas zolforoso , e che i metalli divenissero liberi. La differenza procede da ciò che il litargirio possiede la proprietà di unirsi ai zolfuri metallici. La combinazione così formata , non può essere distrutta che dall' uso di un grande eccesso di litargirio. Non solo la combinazione di uno zolfuro col litargirio diminuisce l' azione di quest' ultimo sui zolfuri metallici ; ma ancora certi ossidi , combinandosi con esso , producono lo stesso effetto. Dal che si vede che il litargirio esercita sopra gli zolfuri metallici un' azione decrescente , limitata dalla formazione di un ossizolfuro e da quella di un composto di litargirio col nuovo ossido prodotto. Il limite non può determinarsi che coll' esperienza.

L' azione del litargirio sopra gli zolfuri alcalini è stata poco studiata.

Il signor Berthier ha veduto che collo zolfuro di bario , si forma dello zolfato di barite , del plombato di barite , dello zolfuro di bario , e del piombo metallico. Accade lo stesso collo zolfuro di calcio. Il signor Fournet si è assicurato che si produce dello zolfato di calce , del plombato di calce , dello zolfuro di calcio e del piombo metallico. In queste reazioni , non si sviluppa dunque del gas zolforoso , e se la proporzione dei prodotti deve variare secondo le dosi , è probabile che la loro natura cangi poco.

Lo zolfuro di manganese viene decomposto completamente da trenta volte il suo peso di litargirio. Si forma del gas zolfuroso, del plombato di protossido di manganese che produce una scorie verde oliva, e del piombo metallico. Con minori dosi di litargirio, si formano dei zolfuri doppi di piombo e di manganese; la scorie stessa discioglie una parte dei zolfuri.

Il protozolfuro di ferro esige pure trenta volte il suo peso di litargirio per una completa scorificazione si ottiene del gas zolfuroso, del plombato di protossido di ferro in iscorie compatta, vetrosa, rossa di resina e trasparente, e del piombo metallico. Con minori quantità di litargirio, gli effetti sono gli stessi di quando si adopera lo zolfuro di manganese.

Il bizolfuro di ferro, vale a dire la pirite ordinaria non viene scorificata bene che con cinquanta volte il suo peso di litargirio. Si sviluppa del gas zolfuroso. Si forma una scorie composta di ossidi di piombo e di ferro, e si riunisce del piombo metallico. Diminuendo la dose di litargirio, si ottengono degli ossizolfuri e dei zolfuri doppi. Quando si prendono soltanto sei parti di litargirio, si produce uno zolfuro doppio e del sotto-zolfuro di piombo.

Il bizolfuro di stagno, l'oro musivo, può scorificarsi completamente con venticinque o trenta parti di litargirio. Si sviluppa del gas zolfuroso; si ottiene del piombo metallico e si forma del plombato di protossido di stagno in una scorie vetrosa, trasparente e di color rosso giacinto. Con minori quantità di litargirio, si hanno dei zolfuri doppi e degli ossizolfuri.

Lo zolfuro di zinco, la blenda, richiede venticinque parti di litargirio per scorificarsi. I prodotti sono: piombo, gas zolfuroso, plombato di zinco in iscorie vetrose, olivastre e traslucide. Si ottiene di già del piombo con cinque parti di litargirio, per cui sembra che gli ossizolfuri prodotti dallo zinco siano poco permanenti.

Lo zolfuro d'antimonio viene scorificato completamente da quindici parti di litargirio. Si forma del piombo, del gas zolfuroso ed una scorie che contiene del protossido d'antimonio e del litargirio. Con minori quantità di litargirio, si ottiene sempre del piombo metallico e degli ossizolfuri.

Lo zolfuro di molibdeno esige almeno quaranta volte il suo peso di litargirio per scorificarsi. Si forma del piombo, del gas zolfuroso, e del molibdato di piombo ed una scorie che rassomiglia al litargirio stesso. Con minori quantità di litargirio, si ottiene un ossizolfuro bruno o rosso, opaco e vetroso.

Il protozolfuro di rame si scorifica completamente con venticinque volte il suo peso di litargirio. I prodotti sono del piombo puro, del gas zolfoso ed un composto di protossido di rame e di piombo in una scorie di color rosso più o meno vivo, vetroso e translucido. Con minori quantità di litargirio, si ha la stessa scorie e dei zolfuri doppi; ma il zolfuro di rame non passa giammai nella scorie.

Il rame piritoso si scorifica con trenta parti di litargirio. Si ottiene del gas zolfoso, del piombo ed una scorie formata di protossido di ferro, di rame e di piombo. È vitrea; translucida e di color bruno rosso carico. Con minori quantità, gli effetti corrispondono a quelli che produrrebbero il zolfuro di ferro e quello di rame presi isolatamente.

Lo zolfuro di piombo agisce affatto diversamente sul litargirio. Il signor Gneniveau ha fatto vedere da lungo tempo che si produce del piombo e del gas zolfoso nei miscugli calcolati per impiegare tutto l'ossigeno e tutto lo zolfo. Questo effetto non ha luogo però che in quanto l'acido zolfoso non incontri alcun corpo che possa decomporlo; poichè se il miscuglio contiene del carbone, si ottiene un sotto-zolfuro di piombo e non del piombo puro. Questo fatto poteva essere preveduto; ma non può dirsi lo stesso del seguente osservato dal signor Berthier ed è che gli ossizolfuri di piombo quantunque assai carichi di protossido non esercitano alcuna azione sopra lo zolfuro di piombo od anche lo disciolgono, e questo costituisce allora col litargirio un vero ossizolfuro.

Il cinabro esige quindici volte il suo peso di litargirio per una perfetta scorificazione. Si ottiene del piombo puro, del mercurio e del gas zolfoso che si sviluppano, ed una scorie composta di protossido di piombo puro. Con minori quantità di litargirio, si producono degli ossizolfuri e del piombo, ma non già dei zolfuri doppi.

Lo zolfuro d'argento deve essere scorificato con venti parti in circa di litargirio. Si produce del gas zolfoso ed una lega di piombo e d'argento. La scorie consta di litargirio puro. Con minori quantità di litargirio, si ottiene uno zolfuro doppio d'argento e di piombo ed una scorie contenente dello zolfuro d'argento allo stato di ossizolfuro.

Col mezzo dei risultamenti predetti, è sempre facile di assaggiarne per l'oro o per l'argento i diversi zolfuri menzionati, e tra i quali se ne trovano diversi che sono d'ordinario misti di metalli preziosi. Bisogna scorificarli colla quantità di litargirio indicata; l'argento o l'oro si

uniscono col piombo, e la lega coppellata ne fa conoscere la ricchezza. Perchè questa operazione d'assaggio riesca, è indispensabile, almeno per riguardo all'argento, che tutti gli zolfuri siano distrutti; poichè sino a tanto che rimangono dei zolfuri nella scorie, questa contiene dello zolfuro d'argento in quantità notevole.

Perossido od ossido pulice di piombo.

2203. L'ossido pulice di piombo rassomiglia al perossido di manganese ed ai perossidi di cobalto e di niccolo. Non si combina nè cogli acidi, nè colle basi; e tende sempre a trasformarsi in protossido, perdendo dell'ossigeno.

Il perossido di piombo è di color pulice; è polveroso, facilissimo a decomorsi col calore, che lo trasforma in protossido. Viene ricondotto a questo stato, od anche a quello di piombo metallico con molti corpi avidi d'ossigeno e spesso anche detona con essi. Non si combina cogli acidi. Gli acidi forti non lo intaccano a freddo. Bollelanti, lo decompongono con sviluppo di ossigeno e si formano dei sali di protossido. L'acido idroclorico, anche a freddo, lo intacca facilmente; si sviluppa del cloro e si forma un protocloruro.

Si ottiene col trattare il minio coll'acido nitrico concentrato e col far digerire a freddo. Si forma del protonitrato ed il perossido di piombo si separa. Basta gettare il tutto sopra un filtro e lavare. L'acido nitrico impiegato non deve contenere acido idroclorico e specialmente acido zolforico. Si può ottenerlo anche con una corrente di cloro che si fa passare nell'acqua, ritenente in sospensione del protossido e del carbonato di piombo. Si forma del proto-cloruro di piombo e del perossido che si depone. Ma questo processo riesce male.

Il perossido di piombo dà origine ad alcune reazioni particolari e notabili. L'ammoniaca lo decompone vivamente, e producesi dell'acqua e del nitrato di piombo. L'acido zolfooso lo converte tosto in zolfato di piombo. Evvi anche ignizione nel momento della reazione; il che ha dato origine ad una applicazione assai utile del perossido di piombo nell'analisi dei gas, quando si tratta, per es. di separare l'acido zolfooso dall'acido carbonico. Un miscuglio di questi due gas venendo messi in contatto col perossido di piombo, l'acido zolfooso si condensa e l'acido carbonico resta.

Il perossido di piombo misto col sesto del suo peso di zolfo, dà una polvere che, ben secca e tritурata for-

temente, si infiamma senza detonazione. Si sviluppa del gas zolfoso e rimane dello zolfo di piombo per residuo.

Il perossido di piombo contiene:

1 at. piombo	1394,5	86,62
2 at. ossigeno	200,0	13,38
	1594,5	100,00

Minio.

2204. Il minio è probabilmente un composto di perossido e di protossido di piombo. È anche possibile che sianvi diverse combinazioni distinte di questo genere, ma esse si confondono per la loro apparenza. Il minio è di color rosso splendente. Il calore lo decompone come l'ossido pulice, in protossido ed in ossigeno. Gli acidi lo trasformano spesso a freddo in sali di protossido ed in ossido pulice. Ciò non ostante, Berzélius ammette che il minio può disciogliersi senza alterazione nell'acido acetico e che la sua decomposizione non si effettua che a capo di qualche tempo. L'acido idroclorico lo trasforma in cloruro; si sviluppa del cloro. Gli acidi concentrati e bollenti lo convertono in sali di protossido; si ottiene dell'ossigeno. È ricondotto allo stato di protossido da molti corpi. L'idrogeno, per es. lo converte in massicot al calore di una lampada ad alcool; prolungando l'esperienza, si ottiene del piombo metallico. Intacca l'argento per via secca, e lo ossida passando esso stesso allo stato di protossido.

La composizione del minio è stata l'oggetto di una controversia che lascia ancora in dubbio se sianvi realmente più specie di minio.

Contiene secondo Berzélius una volta e mezzo tanto ossigeno quanto il protoossido e può essere considerato come composto di un atomo di perossido e di un atomo di protossido.

2 at. piombo	2589,2	89,62	1 at. protoss.	1394,6	48,2
3 at. ossigeno	300,0	10,38	1 at. peross.	1494,6	51,8
	2889,2	100,00		2889,2	100,0

2205. Il signor Labillardière ha trovato del minio, cristallizzato in un forno pel minio in demolizione. Era cristallizzato in pagliette di un bel color rosso ranciato. Questo minio, trattato coll'acido nitrico, ha fornito il quarto

del suo peso di ossido puro, ciò che rappresenta 3 at. di protossido sopra 1 at. di perossido. Esaminando del minio del commercio, il signor Longchamp ha ottenuto minori quantità d'ossido pulice, ed a dir vero queste quantità possono variare all'infinito a causa del massicot che incontrasi in proporzioni considerevoli ed assai variabili in tutti i minj.

Per ottenere del minio perfettamente puro, è indispensabile di far digerire a più riprese il minio greggio coll'acetato neutro di piombo che si impossessa del massicot. Quando si vuole avere del minio perfettamente puro, bisogna anche proceder oltre e prepararlo con un massicot ben puro esso medesimo. Queste condizioni si hanno nella specie di minio uoto col nome di *mine orange*, che si prepara colla cerusa. La *mine orange*, lavata coll'acetato neutro di piombo, fornisce il minio puro. I minj che si volessero analizzare per togliere i dubbj che rimangono sulla natura teorica di questi composti dovrebbero tutti essere sottoposti ad una depurazione di questa natura.

Il minio si ottiene col riscaldare il protossido preso allo stato di massicot assai diviso, col contatto dell'aria, ad una temperatura di circa 300.^o A maggior temperatura si decomporrebbe in luogo di formarsi. Si incomincia dal fare il massicot in grande, indi si arroventa nei forni a riverbero.

Ma siccome interessa di avere del massicot assai diviso, e siccome la sua purezza varia d'altronde durante il corso dell'operazione, così si ossida da prima il piombo più che si può, indi si stempera la massa ossidata nell'acqua e si decanta. L'acqua trasporta via il primo massicot e lascia indietro un miscuglio di piombo e di massicot agglomerato; si è questo miscuglio che si designa in Francia col nome di *son*. Si calcina di nuovo, si lava ancora, e questa operazione, ripetuta cinque volte, fornisce cinque qualità di massicot e per conseguenza cinque qualità di minio.

Il primo minio contiene tutti i metalli più ossidabili del piombo, e per conseguenza una discreta quantità di rame di cui hanno determinato l'ossidazione. Questo minio contiene minor quantità d'argento del piombo impiegato.

I minj intermediarj contengono pochi metalli stranieri, pochissimo rame, ma sempre più di argento.

L'ultimo minio non contiene metalli più ossidabili del piombo, ma il rame vi ricompare in quantità più notevole e l'argento si trova portato al maximum.

I minj intermediarj sono dunque quelli che debbono

essere preferiti per la fabbricazione del cristallo. Laonde il processo che si è indicato in compendio viene posto in uso nella bella cristalleria di Baccarat. Nelle fabbriche ordinarie di minio, non si separano i diversi prodotti e si debbono ottenere de' risultamenti meno buoni. Non si sono ancor fatte le serie d'analisi che sarebbero necessarie per rischiare la fabbricazione del minio. Si hanno soltanto alcuni saggi del signor Fournet, che si riferiscono alle variazioni dell'argento. Eccone i risultamenti; essi esprimono le quantità di argento ottenute cappelando ogni materia.

	Piombo 1. ^o minio	2. ^o id.	3. ^o id.	4. ^o id.	5. ^o id.
Piombo di Vedrin	tracce.	"	"	0,0001	"
Piombo inglese d'Argington	0,0001	tracce.	"	"	0,0050
Piombo di Germania all'ancora	0,0006	0,0001	0,0006	"	"
Piombo di Spagna	0,0006	tracce.	0,0001	0,0006	0,0011
Piombo inglese, Lead company	0,0017	0,0004	0,0005	"	"
Piombo di Germania all' M.	0,0030	0,0030	"	0,0125	"

Il signor Fournet ha benissimo stabilito del resto, che l'argento vi si ritrova allo stato di ossido.

Si adopera il minio come colore. Se ne fa uso anche come si è veduto per la fabbricazione del cristallo, ed in questa operazione, passa allo stato di protossido.

Il minio del commercio può venire falsificato dal colcotar o dal mattone pesto; si può accorgersene facilmente, poichè riscaldando a rosso, il minio diviene giallo, e se è puro la sostanza deve essere di un colore giallo omogeneo. Il mattone od il colcotar conservano al contrario il loro colore primitivo. Si analizza coll'acido idroclorico concentrato; il piombo ed il ferro si disciolgono, ed il mattone rimane. Si evapora la soluzione a secchezza e si riprende coll'alcool che non discioglie che il cloruro di ferro.

Cloruro di piombo.

2206. Il cloruro di piombo o piombo corneo degli antichi chimici e poco solubile nell'acqua; è insolubile nell'alcool. Gli acidi forti lo decompongono. È assai fusibile e si rappiglia in una massa grigia, trasparente, flessibile e capace di essere tagliata col coltello. Non è volatile che a calor rosso. Gli alcali caustici lo fanno passare da prima allo stato di ossicloruro, lo decompongono in seguito completamente, e disciolgono anche l'ossido di piombo formato quando sono in eccesso. I carbonati alcalini lo decompongono. Il cloruro di piombo può formarsi direttamente; l'azione del cloro sopra questo metallo è però debole. Non

si esercita bene che a caldo e prosegue difficilmente a causa della fusibilità e della debole volatilità del cloruro formato. Si prepara d'ordinario questo cloruro coll'azione dell'acido idroclorico sul protoossido di piombo oppure anche coll'azione di un cloruro solubile sopra un sale di piombo. Si precipita in polvere bianca cristallina. Per tenerlo ben cristallizzato, bisogna scioglierlo a caldo nell'acido nitrico od idroclorico e lasciar raffreddare lentamente.

Il cloruro di piombo contiene :

1 at. piombo	1394,5	74,6
2 at. cloro	442,6	25,4
	1837,1	100,0

2207. Evvi un ossicloruro di piombo noto col nome di *giallo minerale*, *giallo di Parigi*, *giallo di Verona*, *giallo di Turner* e *giallo di Kassler*. Si ottiene col far reagire l'uno sull'altro, il cloruro e l'ossido od il carbonato di piombo; il litargirio ed il sale ammoniaco, oppure il litargirio ed il sale marino. Questo ossicloruro possiede un bel colore giallo d'oro; è fusibilissimo e diviene talmente liquido che passa a traverso i migliori crociuoli, quando non si usi la precauzione di stendervi nell'interno uno strato di talco. Col raffreddamento, produce dei cristalli di grandissimo volume che sembrano essere ottaedri. La sua composizione ed il suo colore variano; bisognerebbe per giudicare dei processi in uso per apparecchiarlo, conoscere la composizione delle varietà le più belle.

Si prepara un ossicloruro col far fondere una parte di cloruro di piombo con sei parti od otto di litargirio o di massicot, od anche di minio. Il prodotto ottenuto è men bello di quello che si forma coi mezzi seguenti.

Per ottenerlo col mezzo del sale ammoniaco, si prende una parte di questo sale e quattro al meno od undici al più di minio. Si mescolano insieme le materie, si comprime il miscuglio in un crociuolo; si riscalda a poco a poco questo crociuolo e si tiene in fine la materia in fusione per dieci minuti. In luogo di minio, si può adoperare del litargirio o della cerusa modificando le dosi. Se il sale ammoniaco si consuma completamente, siccome una parte di sale ammoniaco potrebbe trasformarne due di ossido di piombo in cloruro, così sarebbe facile di calcolare la natura del composto. Sembra che i limiti siano un ossicloruro formato di un atomo di cloruro sopra un atomo

di ossido ed un ossicloruro prodotto da un atomo di cloruro sopra otto o nove atomi di ossido. In generale, quando si aumenta la proporzione del sale ammoniacco, il residuo contiene maggior quantità di cloruro ed il colore diviene più pallido. Prolungando la fusione, il colore diviene più carico.

Questo processo non è nè economico nè comodo; il seguente è assai migliore. Si forma una pasta con una parte di sal marino, quattro parti di acqua e quattro o sette parti di litargirio. Si agita continuamente, aggiungendo dell'acqua a misura che la pasta si inspessisce. Essa diviene bianca a poco a poco, ed in generale a capo di ventiquattro ore, si ha della soda in soluzione ed un ossicloruro idrato in polvere bianca. Questo ossicloruro lavato e fuso dà il giallo minerale (1291).

Per far fondere questo ossicloruro, bisogna garantirlo dal contatto di qualunque corpo combustibile. Si raggiunge l'intento col collocare il crociuolo in una muffola; quando la sostanza è fusa, si cola in vasi di ferro.

Joduro di piombo.

2208. Questo joduro si ottiene facilmente per doppia decomposizione, col mezzo del nitrato di piombo e del joduro di potassio. Si precipita in una polvere gialla molto splendida. Quando si raccoglie e si fa essiccare, essa perde molto del suo splendore. Esposta alla luce, si appanna ancor di più e diviene finalmente di color bianco sporco. Si può però procurarsi del joduro di piombo più stabile col mettere a profitto un'osservazione di Boullay. Lo joduro di piombo si discioglie sensibilmente nell'acqua bollente, e si precipita col raffreddamento in scaglie cristalline, micacee di un bellissimo color d'oro. Così preparato, questo joduro diviene capace di resistere all'essiccamento ed all'azione della luce.

Lo joduro di piombo è fusibile; contiene

1 at. piombo	1294,6	45,06
2 at. jodo	1578,3	54,94
	2872,9	100,00

Lo joduro di piombo fa le funzioni di acido in riguardo degli joduri alcalini. Boullay ha studiate le combinazioni che si formano col joduro di potassio.

Quando si mette una soluzione concentrata di joduro di

potassio in contatto con un eccesso di joduro di piombo, si forma un joduro doppio che colla evaporazione si rappiglia in una massa setosa. L'acqua e l'alcool medesimo lo decompongono e ne precipitano lo joduro di piombo. Il calore vi fa sviluppare 3 o 4 centesimi d'acqua. Il residuo entra in seguito in fusione e dà un liquido rosso che torna a divenir giallo col raffreddamento. Questo composto contiene

2 at. joduro di piombo	736
1 at. joduro di potassio	26,4
	100,0

Bonllay trova che facendo agire al contrario un eccesso di joduro alcalino sul joduro di piombo, si forma un composto di 2 at. di joduro alcalino sopra 1 atomo di joduro di piombo; ma questa cosa merita un nuovo esame.

La potassa caustica decompone il joduro di piombo; si formano dei joduri doppj e del plombato di potassa.

Zolfuro di piombo.

2209. Quando si riscalda il piombo con un eccesso di zolfo, questi due corpi entrano successivamente in fusione e si combinano indi tutto ad un tratto con una viva ignizione. Si forma del protozolfuro di piombo. Si forma lo stesso zolfuro anche quando si mette una soluzione d'idrogeno zolfurato o di un mono-zolfuro alcalino in contatto con una soluzione di un sale di piombo o con del protossido di piombo. Ma quando si fa agire un polizolfuro alcalino sopra un sale di piombo, si produce un polizolfuro di piombo di color pulice, ma poco stabile. Vi sono dunque diversi zolfuri di piombo.

Lo zolfuro noto sotto il nome di galena ha il colore del piombo; è più carico, splendente, e si cristallizza in cubi. È meno fusibile del piombo; si decompone in parte col calore; una parte si volatilizza, e rimane del sotto-zolfuro di piombo. Ma questi risultamenti non si verificano facilmente che in quanto lo zolfuro riscaldato fortemente venga sottoposto nello stesso tempo all'influenza di una corrente di gas. Viene decomposto facilmente coll'arrostitura; si forma dello zolfato di protossido, del protossido libero e si sviluppa dell'acido zolfooso. Si forma tanto maggior quantità di zolfato di piombo quanto più bassa è la temperatura. L'idrogene vi toglie lo zolfo. Il vapor d'acqua ne

decompono un poco ad una temperatura elevata, si forma del gas zolfoso, dell'idrogeno zolfurato e rimane indietro del piombo. L'acido nitrico concentrato trasforma la galena in zolfato di piombo. L'acido idroclorico debole non lo intacca; concentrato lo intacca un poco. L'acqua regia lo discioglie. Si riduce coi carbonati alcalini, e vi è formazione di zolfato e di zolfuro alcalino nello stesso tempo che il piombo si riduce. Quando vi si aggiunge del carbone, non si forma acido zolforico; si ottiene sempre del piombo, uno zolfuro alcalino e si sviluppa dell'acido carbonico. Vi sono diversi ossidi che riducono la galena. L'ossido di piombo trovasi in questo caso. Quando si riscalda la galena col piombo metallico, si ottiene uno zolfuro bibasico analogo alle scorie. Questo sotto zolfuro è semi duttile. Siccome egli è più leggero del piombo, così la sostanza in fusione si separa in due strati, l'uno inferiore di piombo quasi puro, l'altro superiore formato di sotto zolfuro.

Il zolfuro di piombo contiene:

1 at. piombo	1394,5	86,55
1 at. zolfo	201,1	13,45
	1595,6	100,00

La galena trovasi spesso mista o combinata con altri zolfuri, come lo zolfuro d'argento, quello d'antimonio, quello di zinco, ecc.

2209. Per analizzare la galena la si tratta coll'acido nitrico indebolito, ad un calor moderato, per impedire la formazione del zolfato; lo zolfo si separa in natura; si lava e si fa essiccare il residuo. Si fa abbruciare questo zolfo, e rimane un poco di zolfato di piombo. Si fa precipitare il piombo disciolto nell'acido nitrico col mezzo dell'acido zolforico o di uno zolfato.

Se la galena contiene della blends, l'analisi non ne è più complicata. La presenza della pirite di ferro non la rende egualmente più complicata. Poichè il ferro e lo zinco si trovano col piombo nella soluzione nitrica. Si separa il piombo coll'acido zolforico ed in seguito il ferro e lo zinco con mezzi analoghi a quelli usati per separare il ferro ed il nickel. La formazione dei due acetati e la decomposizione dell'acetato di perossido di ferro è opportuno in questo caso.

Si è con processi analoghi che si può analizzare gli schlichs greggi o arrostiti.

Lo schlich è un minerale di piombo depurato colla pilatura e colla lavatura; si è dunque una polvere contenente molto zolfuro di piombo, ma contenente anche altre sostanze di densità analoga come lo zolfuro di ferro, quello di zinco, la pirite cuprea, lo zolfato di piombo, lo zolfato di barite ed il carbonato di piombo. Certi schlichs più particolarmente noti sotto il nome di alquifox e che sono preparati per inverniciare le stoviglie comuni, contengono anche altre sostanze, ed in particolare un poco di quarzo, d'argilla e di carbonato di calce. Per far comprendere l'andamento dell'analisi basta il dire che si tratta coll'acido acetico che discioglie i carbonati; che si fa bollire in seguito coll'acido nitrico debole che decompone gli zolfuri e che discioglie i loro metalli; che in fine il residuo calcinato per abbruciare lo zolfo contiene le sostanze silicee e gli zolfati di barite e di piombo. L'analisi del residuo si fa col mezzo del carbonato di soda.

Lo schlich arrostito è un miscuglio di zolfato di piombo d'ossido di piombo e di un poco di galena; lo schlich ben arrostito contiene 80 per 100 di zolfato. Per analizzarlo si tratta coll'acido acetico che discioglie l'ossido di piombo libero. Si decompone lo zolfato con un carbonato alcalino, che lo converte in zolfato alcalino ed in carbonato di piombo. Si lava, indi si discioglie il carbonato di piombo coll'acido nitrico a freddo, e la galena rimane.

2210. Si esamina spesso la galena per l'argento. Questo saggio può farsi in tre maniere: 1.^a scorificando la galena col litargirio e coppellando in seguito il piombo ottenuto: questo processo è ottimo. 2.^a Decomponendo la galena per estrarre il piombo che si sottopone alle coppellazione; questo processo non è esatto come si vede, se non in quando sia stato estratto tutto il piombo. 3.^a Coppellando direttamente la galena. Quest'ultimo processo è dovuto al signor Berthier ed è il più semplice di tutti.

La galena non può essere coppellata direttamente che in quanto sia pura o contenga al più due o tre centesimi di sostanze straniere. Per prevenire qualunque perdita per decrepitazione, bisogna porfirizzarla diligentemente. Si prende una parte di galena e due parti di piombo povero. Quest'ultimo deve essere in parte almeno in foglie sottili onde si possa involuppar la galena in una foglia di piombo che si piega in seguito in pillola. Quando la coppella è calda vi si pone la pillola e si chiude la muffola. La massa si liquefa e si forma uno sottozolfuro che soprannuota all'eccesso di piombo. Si dà dell'aria con pre-

cauzione, il sotto zolfuro si trasforma in zolfato di piombo ed in piombo; fuma molto. Quando il fumo diviene rarissimo, si innalza fortemente la temperatura, il litargio trasporta lo zolfato nella coppella, e quando questo è assorbito, la coppellazione finisce come al solito. Sembra che questo processo dia sempre una perdita in argento eguale al ventesimo del peso del bottone ottenuto.

Seleniuro di piombo.

2211. Il seleniuro di piombo rassomiglia alla galena, ma è meno splendido. È fusibile e volatile ad una temperatura molto elevata; coll'arrostitura si sviluppa del selenio e rimane del seleniato di piombo; l'acido nitrico lo intacca difficilmente. L'acqua regia lo discioglie. È decomposto dai carbonati alcalini come lo zolfuro. Vi è un sotto seleniuro che si ottiene col fondere parti eguali di selenio e di piombo. Questo sotto-seleniuro è semi-duttile. Il seleniuro di piombo non viene decomposto dall'ossido di piombo.

Si è trovato il seleniuro di piombo nelle miniere dell'Harz. Si trova anche, ma in debole quantità, nella galena cubica concoide delle miniere di rame d'Adwidaberg e di Fahlun. Il seleniuro di piombo scoperto all'Harz si divide in più specie; il seleniuro semplice; il seleniuro di piombo e d'argento, il seleniuro di piombo e di cobalto, il seleniuro di piombo e di rame, ed in fine il seleniuro di mercurio e di piombo.

Ecco l'analisi di questi diversi composti.

	Seleniuro di piombo.	Id. di piombo e cobalto.	Id. di piombo e di rame.	Id. di piombo e di rame.	Id. di piombo e di mercurio.
Selenio	27,6	31,4	30,0	34,3	25,0
Piombo	72,4	63,9	59,7	47,4	55,8
Cobalto	0,0	3,2	0,0	0,0	0,0
Rame	0,0	0,0	7,9	15,4	0,0
Argento	0,0	0,0	0,0	1,3	0,0
Mercurio	0,0	0,0	0,0	0,0	16,9
Ferro	0,0	0,5	0,3	0,0	0,0
	100,0	99,0	97,9	98,4	97,7

Fosfuro di piombo.

2212. Il fosforo ed il piombo si combinano direttamente e formano un fosfuro che si ottiene ancora colla calcinazione del fosfato di piombo col carbone. È grigio azzurro-

gnolo, decomponibile ad un calore poco elevato. Riducendo il fosfato col carbone non si ottiene spesso che del piombo, perchè si richiede un calore alquanto forte ed il fosforo si decompone.

Il fosforo di piombo battuto col martello, lascia delle scintille di fosforo che prendono fuoco, ed anche quando questo effetto non si manifesta, diviene sempre luminoso nella oscurità ed esala un odore fosforoso molto inteso.

Arseniuro di piombo.

2213. L'arseniuro di piombo è grigio, cristallizzabile e fragile; non viene decomposto totalmente dal calore. Il piombo ritiene circa il sesto del suo peso di arsenico, vale a dire esso costituisce, come accade con molti metalli, un arseniuro bibasico formato di

2 at. piombo	2789,0	85,5
1 at. arsenico	470,0	14,5
	3259,0	100,0

Si ottiene questo arseniuro in uno stato perfettamente definito, riscaldando il piombo con un eccesso d'arsenico od anche con un eccesso di acido arsenioso. In questo ultimo caso, si forma un arseniato di piombo ed un arseniuro bi-basico

L'arsenico, unito col piombo nella dose di alcuni millesimi, costituisce un prodotto commerciale importante. Questa è in fatti la sostanza che si adopera per la fabbricazione dei palliui per la caccia. Basta una così piccola quantità d'arsenico nel piombo per comunicarvi la proprietà di granularsi, quando si fa passare a traverso di un cribro e si fa cadere dall'alto entro un tino pieno d'acqua. Questa industria viene stabilita particolarmente nei pozzi delle miniere oppure sopra torri assai elevate. Ritourneremo su questa industria quando parleremo del trattamento metallurgico del piombo.

Leghe di piombo.

2214. Il piombo forma con facilità delle leghe con molti metalli, ma non ve ne sono che poche che siano utili nelle arti. Le leghe di piombo e di stagno, di piombo e d'antimonio, di piombo e di rame, di piombo e d'argento o d'oro sono le principali.

Il piombo può entrare in lega direttamente col potassio e col sodio. Queste leghe decompongono l'acqua, ed il piombo puro si ritrova in libertà. Si possono formare simili leghe, poverissime, è vero, di potassio e di sodio, col riscaldare il piombo cogli alcali e col carbone, come ai usa per l'antimonio.

Il piombo si unisce difficilmente col ferro. Ciò non ostante il piombo può combinarsi con piccole quantità di ferro ed anche il ferro forma delle leghe che contengono piccole quantità di piombo. In modo che se si riscalda fortemente con miscuglio di piombo e di ferro, si ottengono due leghe distinte. L'inferiore è una lega assai piombosa; la lega superiore contiene molto ferro.

Le leghe di piombo e di stagno sono numerose e notabili per le loro proprietà fisiche o chimiche e pei loro usi. Sono meno splendidi dello stagno, ma più dure e più fusibili. Vengono adoperate assai più spesso dello stagno puro per formare i vasellami detti di stagno. Questa è una lega di parti eguali di stagno che serve a fare le saldature dei condotti di piombo o di rame. È nota sotto il nome di saldatura di piombo. Essendo queste leghe più ossidabili di ciascuno dei due metalli in particolare, si mette a profitto questa proprietà per la fabbricazione detta *potée* di stagno adoperata nelle manifatture di terraglia.

Si possono ridurre a tre classi i diversi oggetti fabbricati di stagno o di lega di piombo e di stagno. 1.° Lo stagno puro che si adopera per la fabbricazione dei piccoli attrezzi di cucina. 2.° La lega di 8 piombo e 92 stagno che serve a fabbricare i vasi per l'acqua, i piatti, i vasellami e gli oggetti analoghi. 3.° La lega di 20 piombo ed 80 stagno, riservata alla fabbricazione de' cucchiain, delle bugie, dei calamaï, ecc.

Il signor Kupfer ha sottoposte le leghe di piombo e di stagno a delle esperienze assai ingegnose per determinare il rapporto della loro densità con quella dei metalli che li costituiscono. Ha ritrovato che in generale, vi è dilatazione. Ciò non ostante la lega formata di 2 volumi di stagno puro e di 1 volume di piombo, non soffre nè contrazione nè dilatazione (1). Ecco i risultati numerici.

(1) Siccome la legge che il signor Kupfer vuole stabilire ha una grandissima importanza, così egli perdonerà le osservazioni che mi vengono suggerite dall'attento esame de' suoi risultamenti.

Il complesso delle sue osservazioni mi porterebbe a credere che con 2 at. $1\frac{1}{2}$ di stagno sopra 1 at. di piombo, vi ha contrazione; con 2 at. $1\frac{1}{4}$ e 2 $3\frac{1}{4}$ nulla; e con tutte le altre, dilatazione.

		Densità calcolate.	Densità osservate.	Differenze.
	piombo	"	11,330	"
	stagno	"	7,291	"
6 at.	stagno 1 at. piombo	7,933	7,921	0,012
5 at.	stagno 1 at. piombo	8,037	8,028	0,009
4 at.	stagno 1 at. piombo	8,183	8,173	0,010
3 at.	stagno 1 at. piombo	8,398	8,291	0,007
21	4 at. stagno 1 at. piombo	8,367	8,367	0,000
2 at.	stagno 1 at. piombo	8,752	8,745	0,007
1 at.	stagno 1 at. piombo	9,436	9,426	0,010
1 at.	stagno 2 at. piombo	10,094	10,078	0,016
1 at.	stagno 3 at. piombo	10,412	10,387	0,025
1 at.	stagno 4 at. piombo	10,600	10,555	0,045

L'antimonio ed il piombo si combinano in tutte le proporzioni; la lega è più dura del piombo, ma meno duttile. Si forma la più importante di queste leghe col mettere quattro parti di piombo con una d'antimonio, quando si tratta di comporre i caratteri da stampa. Questa lega fusa in contatto coll'aria si ossida. L'antimonio si ossida prima del piombo o piuttosto le schiume contengono relativamente al piombo assai più d'antimonio di quello contenuto nella lega. Alla temperatura ordinaria questa lega si ossida un poco e perde il suo splendore. Gli acidi poco ossidanti agiscono debolmente su di esso, ma è intaccabile dall'acido nitrico e si forma dell'antimoniata di piombo.

La lega dei caratteri da stampa meritano l'attenzione de' chimici, poichè non è cosa facile di ottenerla dotata di

Per ispiegarmi più chiaramente, mi pare che il signor Kupfer, preoccupato dal pensiero che gli hanno suggerito i suoi primi saggi, non ha abbastanza moltiplicate le prove attorno ai punti che gli offrivano le particolarità che egli ha poste in evidenza. Prima di ammettere che un certo rapporto in volume, determini una circostanza così notevole, bisognerebbe essersi assicurato che i composti atomici posti nella vicinanza non presentino nulla che possa spiegare questo accidente.

È probabile che le leghe, vere combinazioni chimiche, abbiano un punto di saturazione, e che questo corrisponda precisamente al termine in cui la maggior contrazione si manifesta. Allora questo termine deve esso stesso corrispondere ad una combinazione atomica.

Del resto, il signor Kupfer, che ha così bene applicato il calcolo delle probabilità all'esame dei fenomeni i più delicati della scienza, può meglio di chiunque altro valutare il valore delle mie osservazioni.

tutte le qualità richieste dallo stampatore. Se è troppo molle si deforma; se è troppo dura, segna la carta. Bisogna inoltre che questa lega sia molto fusibile, che possa ricevere la forma con precisione ed in fine che non si trovi difficoltà alcuna nel levar via celeremente le bave delle lettere estratte dalla forma. Sgraziatamente, accade di questa lega come di tutto ciò che concerne l'arte della stampa, i coi processi non sono giammai stati esaminati coll'attenzione richiesta dalla loro importanza; per cui si trovano nel commercio librario delle edizioni che peccano ad un tempo per la durezza del carattere, per la qualità degli inchiostri e per la natura della carta.

Sali di piombo.

2215. Quantunque il piombo possa formare tre ossidi distinti, egli è certo che il protossido è il solo che faccia funzione di base salificabile. È una base assai energica, capace non solo di produrre dei sali perfettamente neutri, ma ben anche di formarne alcuni con eccesso di base, e che ciò non ostante sono solubili nell'acqua e che reagiscono in conseguenza come alcali.

Tutti i sali di piombo formati da un acido scolorato, sono senza colore quando sono neutri. Cogli stessi acidi, i sali basici presentano una tinta più o meno giallastra. Quelli che sono neutri e solubili sono interamente privi di azione sulle carte reattive. Vi sono dei sali basici che hanno una reazione alcalina.

I sali di piombo sono velenosissimi. In forte dose, possono produrre la morte. In piccolissime quantità, determinano le coliche note sotto il nome di *coliche di piombo*. Il loro sapore è zuccherino ed astringente.

Nulla avvi di più facile a caratterizzarsi dei sali solubili di piombo. Lo zinco ne precipita del piombo metallico. In generale, l'aggiunta di una certa quantità di acido acetico al liquido, facilita la reazione. L'idrogeno zolfurato ed i mossolfuri alcalini ne precipitano del protossido di piombo di color bruno nero. L'acido zolforico e gli zolfati solubili ne precipitano dello zolfato di piombo che è affatto bianco e che si distingue facilmente dallo zolfato di barite per l'azione che gli zolfuri alcalini esercitano sopra di lui. A questi caratteri si possono aggiungere i seguenti.

Gli alcali ed i carbonati alcalini ne precipitano un idrato od un carbonato bianco. I cloruri ne precipitano del cloruro di piombo bianco, cristallino, in aghi; ma bisogna che la soluzione di piombo non sia troppo diluita. I so-

afati, gli arseniati, il cianuro giallo di potassio e di ferro si precipitano in bianco. Il cromato di potassa vi forma un precipitato giallo chiaro o ranciato. Il precipitato è un cromato di piombo che è giallo quando i due sali sono neutri, e che è più o meno ranciato quando uno di essi od entrambi hanno un eccesso di base. Il ferro, lo zinco e 'lo stagno precipitano il piombo metallico dalle sue soluzioni.

Quando i sali di piombo sono insolubili, si fanno bollire col carbonato di soda, si raccoglie il deposito che non è dopo qualche tempo di ebollizione che del carbonato di piombo, si discioglie nell'acido acetico e nell'acido nitrico, e si assaggiano coi mezzi precedentemente indicati i sali solubili che in tal modo si ottengono.

Zolfato di piombo:

2216. Lo zolfato di piombo è bianco, granulare, anidro, insolubile nell'acqua, un poco solubile negli acidi forti. Viene precipitato con una aggiunta d'acqua da queste soluzioni acide. L'acido idroclorico concentrato lo decompone e produce del cloruro; ma se si diluisce con acqua, lo zolfato si riproduce. È infusibile, quasi indecomponibile col calore, se pure sussiste che siasi giunto a decomporlo senza l'intervento di altri corpi; poichè, quando viene riscaldato in crociuoli di terra, si decompone sotto l'influenza della silice. Gli alcali fissi lo trasformano in sotto-zolfato, e possono anche operare la sua intera decomposizione. I carbonati alcalini lo decompongono facilmente. I corpi combustibili, come il carbone o l'idrogeno, lo riducono in sotto-zolfuro, od in ossido, oppure in piombo, secondo le proporzioni adoperate. Il ferro lo decompone. Lo zolfuro e lo zolfato di piombo reagiscono l'uno sull'altro; con proporzioni convenienti, si ottiene del piombo metallico. Questo zolfato contiene

1 at. protossido di piombo	1394,5	73,56
1 at. acido zolforico	501,1	26,44
	1895,6	100,00

Lo zolfato di piombo trovasi in natura, ma assai di rado. È cristallizzato in ottaedri, e qualche volta compatto; è identico collo zolfato di piombo dei laboratorj, ed è anidro al par di esso. Lo zolfato di piombo nativo incontrasi quasi sempre collo zolfuro di piombo e sembra dovuto ad una alterazione di quest'ultimo per l'azione dell'aria.

Se lo zolfato di piombo si trovasse in ricchi depositi potrebbe essere trattato facilmente cogli stessi processi dello zolfuro di piombo.

Lo zolfato di piombo è un prodotto che si forma accidentalmente in grande quantità nelle manifatture delle tele dipinte. Si ottiene nella preparazione dell'acetato di allumina che si prepara colla reazione dell'alume e dell'acetato di piombo. Questo zolfato di piombo è purissimo; per molto tempo venne considerato come una sostanza priva di valore, ma i saggi fatti dal signor Berthier provano che si può ricavarne un buon partito.

Il signor Payen aveva ricercato da prima di utilizzarlo nella sua fabbrica di sale ammoniaco. Sostituendolo al gesso che vi si adopera comunemente, e sottoponendolo all'azione del carbonato d'ammoniaca, otteneva dello zolfato di ammoniaca e del carbonato di piombo. Ma trovò qualche difficoltà nell'utilizzare quest'ultimo prodotto. Il meglio sarebbe senza dubbio di convertirlo in minio.

Il signor Berthier ha dimostrato che lo zolfato di piombo poteva fornire utili prodotti con reazioni semplici e sicure.

In fatti, quando si mescola con un atomo di carbone, si converte a calor bianco, in gas carbonico, in gas zolfoso ed in protossido di piombo 100 parti di zolfato di piombo esigerebbero 2 parti di carbone per produrre questo effetto, dietro il calcolo, ma un'esperienza in piccolo porterebbe a 3 parti la dose del carbone necessaria. È probabile che in grande, bisognerebbe avvicinarsi di più al risultamento calcolato.

Con due atomi di carbone per un atomo di zolfato, si otterrebbe del gas carbonico, del gas zolfoso e del piombo. Il calcolo indica dunque qui 4 parti di carbone sopra 100 parti di zolfato. L'esperienza con 6 parti di carbone ha fornito un piombo un poco agro, ma col rifonderlo con 2 o 3 centesimi di ferro, è divenuto duttilissimo.

Finalmente, quando si porta la dose del carbone ad 8,09 per 100, si ottiene del gas carbonico, del gas zolfoso e del sotto zolfuro di piombo, se si ha cura di non oltrepassare il calor rosso. A calor bianco, il sotto zolfuro si trasforma in piombo ed in uno zolfuro volatile.

Si potrebbe senza alcun dubbio, estrarre il piombo dallo zolfato di piombo con vantaggio, ma è difficile di credere che questo sia il miglior partito che si possa ricavare da un prodotto così puro. Il signor Berthier lo ha sottoposto ad alcuni saggi per la fabbricazione del cristallo e il tutto ci porta a credere che questa sia l'applicazione la più conveniente.

Sembra che i fabbricatori di cristallo incontrerebbero poca difficoltà, tenendo dietro al processo seguente. Si ridurrebbe in fritta un miscuglio di 100 zolfato di piombo, 2 carbone e 133 sabbia ridotta in polvere. Si otterrebbe in tal modo un silicato di piombo formato di 133 silice e 74 ossido di piombo. Questa fritta polverizzata e mista con 17 di sabbia, 26 di minio e 50 di carbonato di potassa, fornirebbe del cristallo assai limpido e di facile fusione. Io ho ottenuti dei buoni risultati coi saggi in piccolo. In grande bisognerebbe forse far entrare da prima il piombo contenuto nella fritta per un terzo e per metà al più nella composizione del cristallo in luogo di porvela per due terzi come ho qui supposto. Se la fritta ottenuta fosse grigiastrea, questo sarebbe un indizio della riduzione di un poco di ossido di piombo; si potrebbe aggiungere allora del nitrato di piombo o del nitrato di potassa alla composizione.

Nitrato di piombo.

2217. Il nitrato di piombo si ottiene col disciogliere il carbonato di piombo puro nell'acido nitrico. Quando si ha della cerosa di Clichy a sua disposizione, essa dà il mezzo di procurarsi del nitrato di piombo di una perfetta purezza. In caso diverso, si fa disciogliere del litargirio od anche del piombo nell'acido nitrico. Varrebbe meglio di trattare il minio nello stesso modo, dopo di averlo calcinato per ricondurlo allo stato di protossido; il nitrato ottenuto sarebbe più puro. Si ottiene, facendo uso del piombo o del litargirio, un nitrato che contiene d'ordinario delle quantità notabili di nitrato di ferro o di nitrato di rame.

Il nitrato di piombo si cristallizza in ottaedri. È bianco o giallastro, qualche volta di una perfetta trasparenza e qualche volta pure è perlaceo ed opaco. Questo sale è insolubile nell'alcool. È solubile in sette parti di acqua fredda. Esige assai meno di acqua bollente. Si cristallizza facilmente, ed i suoi cristalli sono anidri. Viene decomposto facilmente dal calore. Riscaldato in vasi chiusi, se ne sviluppa dell'ossigeno e dell'acido nitroso anidro.

Il nitrato di piombo ha molta tendenza a formare un nitrato di-basico, insolubile a freddo, ma solubile nell'acqua bollente. Si è alla presenza di questo sale che è dovuta spesso la tinta gialla dei cristalli di nitrato di piombo comune. Basta in fatti per determinarne la formazione, di mettere il nitrato di piombo in contatto coll'os-

aio di piombo. Si può egualmente ottenerlo, col trattare una soluzione di nitrato di piombo coll'ammoniaca; il nitrato bi-basico si depone. Non bisogna dunque confondere il colore che darebbe il nitrato bi-basico con quello che risulterebbe dalla presenza del nitrato di ferro in questo sale.

Il nitrato di piombo è stato posto in uso in questi ultimi tempi dal signor Faraday per la fabbricazione dei vetri pesanti destinati per gli ottici. Lo preparava col mezzo del litargirio. Lavava da prima questa sostanza, onde sbarazzarla di alcune impurità più leggeri dell'ossido di piombo e per conseguenza più facili ad essere trasportata via dall'acqua. Si è specialmente l'ossido di ferro e le sostanze carbonose che si separano in questa maniera. Si discioglie in seguito il litargirio nell'acido nitrico indebolito e bollente, avendo cura di conservare un eccesso di acido nel liquore. Col raffreddamento, fornisce dei cristalli di nitrato di piombo. L'uso del litargirio presenta delle difficoltà che non si incontrerebbero quando si facesse uso della cenusa di Clichy. Questa non contiene nè ferro, nè rame, nè silice le quali sostanze trovansi comunemente nel litargirio.

Il nitrato di piombo è stato posto in uso dal signor Berthier per l'analisi dei minerali che contengono una base alcalina allo stato di silicato. Quando questo silicato non è suscettivo di essere decomposto dagli acidi, basta di farlo fondere col nitrato di piombo per trasformarlo in un silicato con eccesso di base che diviene allora capace di essere intaccato dall'acido nitrico.

Il nitrato di piombo è formato di

1 at. protossido di piombo	1394,5	67,3
1 at. acido nitrico	677,2	32,7
	2071,7	100,0

Fosfato di piombo.

2218. Il fosfato di piombo è insolubile nell'acqua e meno solubile negli acidi di molti altri fosfati metallici. Si discioglie però nell'acido nitrico. Viene precipitato da questa soluzione dagli alcali. Si discioglie anche negli alcali caustici, e ne viene precipitato dagli acidi. Viene decomposto dall'acido zolforico bollente. Il fosfato neutro si ottiene col precipitare del cloruro di piombo col fosfato d'ammoniaca. Il fosfato neutro si fonde facilmente al can-

nello, e si cristallizza col raffreddamento in poliedri ben determinati. Riscaldato col carbone, si riduce completamente, e dà del fosforo, ma questa riduzione non ha luogo che ad una temperatura elevatissima. Il piombo trovasi posto in libertà; l'ossido di carbonio ed il fosforo si sviluppano.

Il fosfato neutro di piombo contiene

2 at. protossido di piombo	2789,0	75,76
1 at. acido fosforico	892,3	24,24
	3681,3	100,00

Quando si versa un fosfato acido in un sale di piombo si precipita un fosfato di piombo leggermente acido.

Quando si pone in contatto l'acetato di piombo disciolto con un fosfato alcalino, si precipita un fosfato basico. Si ricorre spesso a questo mezzo di precipitazione per dosare l'acido fosforico contenuto in un liquido. Il fosfato così ottenuto è un fosfato sesquibasico contenente

3 at. protossido di piombo	4183,5	82,4
1 at. acido fosforico	892,3	17,6
	5075,8	100,0

Il signor Karsten ammette però, dietro le sue esperienze, che il fosfato così ottenuto contiene 19,4 d'acido fosforico per 100. Se la cosa è in questi termini, in luogo di un fosfato sesquibasico questo precipitato sarebbe formato di 8 atomi di protossido di piombo per 3 atomi di acido fosforico; ma questo risultamento è poco probabile. Del resto, bisogna sempre in una buona analisi, determinare direttamente coll'acido zolforico la composizione del fosfato ottenuto.

Il fosfato basico di piombo ha una grande tendenza a convertirsi in fosfato neutro; laonde sotto l'influenza degli agenti riducenti, come il carbone o l'idrogeno, si cangia in fosfato neutro ed in piombo metallico.

Il fosfato di piombo è una specie minerale importante; ve ne sono delle miniere in escavazione. È spesso cristallizzato in prismi esadri, è trasparente, verde e qualche volta giallastro, bruno od anche violetto. La sua densità è eguale a 6,95. Oltre all'acido fosforico. L'analisi vi indica del cloro. Secondo Vohlen, questo è un composto di 1 at. di cloruro e di 3 atomi di fosfato di piombo.

È isomorfo coll'arseniato nativo di piombo che contiene anche 1 at. di cloruro sopra 3 at. di arseniato. Ecco l'analisi di alcuni fosfati od arsenisti:

	Zschoppan.	Blanc.	Georgenstadt
Protossido di piombo	82,3	81,5	75,6
Acido fosforico	15,7	14,1	1,3
— arsenico	0,0	2,3	21,2
— idroclorico	2,0	2,0	1,9
	100,0	99,9	100,0

Evvi una varietà notabile di fosfato di piombo naturale; questo è il fosfato di color rancisto che contiene del cromato di piombo. Il signor Vernon vi ha ritrovato

Fosfato di piombo	87,7
Cloruro di piombo	10,1
Cromato di piombo	1,2
	99,0

Arseniato di piombo.

2219. L'arseniato di piombo è bianco, insolubile, polverulento; fusibile e cspace di disciogliersi negli acidi. Viene ottenuto colla doppia decomposizione. L'arseniato di piombo è analogo al fosfato, se non che quando viene ridotto col carbone, rimane dell'arsenitro bibasico.

L'arseniato di piombo incontransi nella natura; è più raro del fosfato e gli rassomiglia sotto tutti i rapporti; ma l'arseniato si riduce facilmente al cannello ed il fosfato assai difficilmente. Queste due sostanze si incontrano assai spesso insieme.

La loro analisi è facile. Si discioglie il minerale nell'acido nitrico e si precipita il cloro col nitrato d'argento. Si discioglie un'altra parte del minerale nell'acido nitrico e si precipita il liquore coll'ammoniaca. Il deposito viene posto in contatto coll'idrozolfato di ammoniaca in eccesso, che trasforma il piombo in zolfuro insolubile mentre l'acido zolforico e lo zolfuro d'arsenico passano nel liquore. Si raccoglie lo zolfuro di piombo; si versa dell'acido idroclorico in eccesso nel liquore per precipitare lo zolfuro d'arsenico. La perdita indica l'acido zolforico.

Carbonato di piombo.

2220. Il carbonato di piombo è polveroso, bianco, insolubile nell'acqua, un poco solubile nell'acido carbonico. Il calore lo decompone in acido carbonico ed in protossido. Riscaldato a lungo in contatto dell'aria, si converte in minio bellissimo. Questa varietà di minio è nota nel commercio sotto il nome di *mine orange*. Questo carbonato è adoperato nella pittura, chiamasi bianco d'argento, bianco di piombo, bianco di cerusa.

Il processo in uso a Clichy per prepararlo, consiste nel far passare una corrente d'acido carbonico in una soluzione d'acetato di piombo con eccesso di base. Gli Olandesi lo preparano coll'espore delle lamine di piombo ai vapori dell'acido acetico in vasi mantenuti ad una temperatura di 30.° A questo oggetto si rinchiudono in una stufa oppure si interrano nel concime, ovvero nel letame. Le lamine ricopronsi di carbonato di piombo. Non si forma dell'acetato, ed è probabile che l'acido acetico si decomponga.

Il carbonato di piombo che si incontra nel commercio è di raro puro. Contiene d'ordinario dello zolfato di barite o dello zolfato di piombo, ed anche qualche volta della creta. Si riconosce la creta cogli acidi nitrico od acetico, che disciolgono ad un tempo questa sostanza ed il carbonato di piombo medesimo. Si precipita dalla soluzione tutto il piombo col mezzo di uno zolfato alcalino, e finalmente si precipita la calce con un ossalato. Lo zolfato di piombo e quello di barite non si disciolgono negli acidi. È dunque facile di riconoscerne la presenza e di verificarne la quantità.

L'aggiunta dello zolfato di barite nella cerusa non è una frode; questo sale è necessario per darvi della opacità. Le quantità maggiori o minori di zolfato di barite servono a distinguere diverse varietà di cerusa ben note nel commercio. Ecco la composizione di quelle delle manifatture di Germania. È probabile che gli usi che esse hanno adottate si conserveranno a lungo.

1.° *Bianco di Krems, Kremser weiss.* È un carbonato di piombo puro della miglior qualità. Si conosce anche sotto il nome di *bianco d'argento*.

2.° *Bianco di Venezia, Venezianer weiss.* Miscuglio in parti eguali di zolfato di barite e di carbonato di piombo.

3.° *Bianco di Hambourg, Hamburger weiss.* Miscuglio di due parti di zolfato di barite, e di una parte di carbonato di piombo.

4.° *Bianco d'Olanda, Holländer weiss.* Miscuglio di tre parti di zolfato di barite e di una parte di carbonato di piombo.

In Francia si fabbricano ora tutti questi prodotti servendosi ora del carbonato di piombo ottenuto colla precipitazione ed ora del carbonato di piombo ottenuto col piombo e coll'aceto. Queste due varietà di carbonato di piombo diversificano senza dubbio, ma non è che all'occasione che si tratterà dell'acido acetico che si potrà discostare la loro composizione e le loro proprietà.

La cerusa comune è sempre mescolata con qualche picciola dose di carbone e d'endaco. Questa aggiunta è destinata a togliere la sua tinta giallastra dispiacevole per darvi quella d'azzurrognolo più gradita all'occhio. La cerusa d'Olanda viene colorata collo zolfaro di piombo.

Il carbonato neutro di piombo contiene

1 at. protossido di piombo	1394,6	83,52
2 at. acido carbonico	275,0	16,48
	1669,6	100,00

Il carbonato di piombo incontra in natura; ma non vi costituisce mai abbondanti depositi. È ora amorfo, ora cristallizzato. Quando è puro, è bianco. È neutro ed anidro; la sua densità è eguale a 6,72. Si cristallizza in prismi romboidali. Gli acidi l'intaccano con effervescenza, ciò che permette di riconoscerlo facilmente e di analizzarlo.

Il carbonato di piombo accompagna sempre altri minerali di questo metallo e sembra essere un prodotto accidentale.

Silicato di piombo.

2221. Il silicato di piombo ha una gran parte nella fabbricazione del cristallo, dello strass, delle vernici, delle terraglie, ed è divenuto l'oggetto di uno studio particolare da parte del signor Faraday in conseguenza delle sue ricerche sulla fabbricazione dei densi vetri per l'ottica.

I silicati di piombo, con o senza eccesso di base, sono fusibili a temperature più o meno forti. Divengono sempre più fusibili a misura che si aumenta la proporzione dell'ossido.

Quando l'ossido domina, sono color giallo di resina; e se l'ossido è al medio, il colore è di un bel giallo di

zolfo; se la silice domina, non hanno colore. Questi silicati hanno molta tendenza a combinarsi cogli altri silicati. Vengono ridotti completamente dal carbone ad una temperatura elevatissima.

Borato di piombo.

2222. Il signor Faraday essendo giunto ad ottenere un vetro che presenta delle utili proprietà per l'ottica, combinando il borato ed il silicato di piombo, è stato indotto ad esaminare attentamente le proprietà del borato di piombo stesso.

Quando si precipita una soluzione di piombo con un borato alcalino, si ottiene un deposito bianco, assai fusibile in un vetro scolorato. Questo è un borato di piombo che non è stato analizzato.

Si può formare direttamente una quantità di borati di piombo, poichè l'acido borico ed il protossido di piombo si uniscono colla fusione in tutte le proporzioni possibili.

Così preparato, il borato neutro di piombo è talmente fusibile, che si ammolisce nell'olio bollente. Aumentando le proporzioni d'acido borico, la fusibilità diminuisce. Il borato di piombo è tenerissimo, il bi-borato è più duro, ed il triborato è tanto duro quanto il cristallo ordinario. La durezza aumenta colla quantità d'acido borico.

Per ottenere il suo vetro pesante, il signor Faraday si procura da prima del silicato di piombo formato di una parte di protossido di questo metallo sopra due parti di silice. Le ottiene col riscaldare per dieciotto o venti ore in un crociuolo di porcellana, un miscuglio conveniente di silice e di nitrato di piombo. Il silicato così preparato, presenta una cristallizzazione porosa ed un aspetto simile a quello dello zucchero in pane. Se ne separano le parti esterne che aderiscono al crociuolo e si polverizza la massa in un mortaio di porcellana. Si stempera in seguito la polvere nell'acqua e si estraggono per decantazione le parti le più tenui. Questa polvere così preparata, può far parte del composto del vetro pesante.

Questo è un boro silicato formato delle proporzioni seguenti:

154 Nitrato di piombo = 104 Protossido di piombo.

24 Silicato precedente = $\left\{ \begin{array}{l} 8 \text{ Protossido di piombo.} \\ 16 \text{ Silice.} \end{array} \right.$

42 Acido borico crist. = 24 Acido borico secco.

152 Borosilicato.

Il nitrato di piombo, il silicato di piombo e l'acido borico debbono essere mescolati insieme entro mortaj di porcellana. Si pone in seguitto il miscuglio entro crociuoli di porcellana che si riscaldano a rosso prima di mettervi la materia. L'acido borico perde la sua acqua, ed il nitrato di piombo si decompone. Col sussidio di una temperatura conveniente, si forma il borosilicato, entra in fusione e diviene di già omogeneo se si ha cura di rimiscolarlo con una spatola di platino. Quando la fusione è bella, si estrae il vetro con un cucchiajo di platino, e si versa in una vaschetta di platino.

2223. Per raffinare questo vetro, bisogna fargli subire una fusione nuova e prolungata. Il signor Faraday si serve a questo scopo di una capsula espansa di platino, che egli prepara col piegare una foglia di platino come una cassetta da biscottini. Durante questa seconda fusione, si aggiungono al vetro sette od otto grani di sponga di platino per ogni libbra di vetro; la sua presenza facilita assai lo sviluppamento delle bolle d'aria che vi si trovano sempre e siccome questa sponga si precipita in seguito in fondo delle capsule, così la massa del vetro non ne rimane deturpata. Quando si agita la sostanza vetrosa, la polvere di platino contrae anche sufficiente aderenze col fondo della capsula per rimauervi attaccata in luogo di ritornare in sospensione.

È importantissimo, quando si riscalda un vetro così ricco di piombo, in una capsula di platino, di evitare qualunque contatto coi vapori idrogenati, o carbonati che ridurrebbero l'ossido di piombo. Si formerebbe una lega di piombo e di platino, e la capsula si forerebbe. Si evita affatto questo inconveniente, col costruire un fornello in tal maniera che la capsula contenente il vetro vi sia riscaldata in una corrente d'aria pura. Si può far uso a questo effetto del fornello particolare immaginato del signor Faraday, oppure anche di un semplice fornello a muffola simile a quello che si adopera per far cuocere la dipintura sulla porcellana. In questo ultimo caso, si potrebbero per maggior precauzione, disporre due muffole concentriche. La capsula verrebbe collocata nella muffola interna e vi si introdurrebbe una corrente d'aria; un'altra corrente d'aria verrebbe diretta nell'intervallo che separa le due muffole.

In generale, bisogna considerare una muffola di terra come una specie di filtro a traverso al quale i gas della combustione tendono sempre a penetrare. La corrente d'aria mantenuta tra le due muffole distruggendo continuamente

i gas combustibili che penetrano attraverso alle pareti della mescola esterna, ne giungerebbero pochi nella capacità della piccola muffola. D'altronde questa venendo alimentata continuamente d'aria pura, la riduzione del piombo diverrebbe impossibile. Siccome l'aria che penetra nelle muffole potrebbe trasportarvi della polvere, così è anche opportuno di far passare quella che penetra nella piccola muffola in un tubo munito di una spugna umida che arreasti la polvere.

La capsula deve essere collocata sopra un mattone di porcellana. I suoi lati vengono sostenuti da quattro mattoni un poco più corti di detti lati affinchè le pieghe non possano trovarsi sottoposte ad una pressione che potrebbe determinare la saldatura del platino in questa parte che presenta più lamine in contatto. Si copre in fine la capsula di platino con una capsula di porcellana abbastanza larga perchè i suoi lembi riposino sui mattoni. Un tubo particolare deve guidare una corrente d'aria pura al di sotto di questa capsula, e mantenervi un'atmosfera ossigenata.

La spugna di platino depura perfettamente il vetro sotto il rapporto delle bolle d'aria; ma occorrono altri mezzi per togliervi le strisce tanto più a temersi quanto maggiore è la sua densità. Sino ad ora il signor Faraday non ha trovato di meglio di una spazzatura spesso ripetuta e continuata sino al momento in cui il raffreddamento del vetro l'abbia reso abbastanza consistente perchè divenga difficile di agitarvi la spatola di platino che serve al forbimento.

In generale, bisogna forbire, o agitare fortemente il vetro tosto che è fuso, e ripetere due o tre volte questa operazione. Quando l'aumento di temperatura lo ha reso più liquido che sia possibile, la si ripete di nuove a sei od otto riprese diverse, da quarto d'ora a quarto d'ora, o da mezz'ora a mezz'ora, secondo la dimensione delle lastre di vetro che si vogliono ottenere. Dal momento in cui si diminuisce il fuoco, si polisce ancora due o tre volte, e quando si procede all'ultima spazzatura si continua sino a che il vetro abbia acquistato una consistenza che non permetta più di muoversi in esso la spatola. Allora non può più formarvisi alcuna corrente e quindi le strisce distrutte non si riproducono più.

Si chiudono allora tutte le bocche del fornello si lascia spegnere il fuoco e si prendono tutte le precauzioni convenienti per rendere il raffreddamento lentissimo, affine di temperare il vetro ottenuto. Il signor Faraday dispone

il suo fornello in tal maniera che il suo raffreddamento non succede che in quattro o cinque giorni.

Quando si è estratta la vaschetta di platino, la si esamina esternamente con molta attenzione. Se è scorso fuori un poco di vetro in qualche luogo, si può vederlo con facilità, ed allora si segna il punto all'oggetto di ritrovare più facilmente in seguito il buco o la fessura per la quale ha avuto luogo lo scolo. Si aggiustano col saldarvi col mezzo dell'oro un pezzo di platino in foglia.

Per estrarne il ferro dalla vaschetta di platino, bisogna dispiegare gli angoli di essa col mezzo di una punta ottusa, separare in seguito i fianchi, ed in fine il fondo nella stessa maniera. La foglia di platino posta per qualche giorno in contatto coll'acido nitrico debole, si pulisce perfettamente e diviene atta ad una nuova operazione.

Cromato di piombo.

2224. Il cromato di piombo è di un bel color giallo. È insolubile nell'acqua, e poco solubile negli acidi. Questo cromato viene ridotto facilmente dal carbone. Il calore lo trasforma in ossido di piombo ed in ossido di cromo. L'acido zolforico lo decompone e ne separa l'acido cromico; se l'acido è concentrato, si forma anche dello zolfato di cromo. Il cromato di piombo, posto in digestione con un poco di alcali, passa al rosso ranciato; si forma allora del cromato basico di piombo e del cromato dell'alcali impiegato.

Il cromato neutro di piombo contiene

1 at. protossido di piombo	1394,6	68,15
1 at. acido cromico	651,7	31,85
	2046,3	100,00

Si distinguono nel commercio diverse varietà di cromato di piombo. Esse passano dal giallo canarie al giallo ranciato carico. Contengono d'altronde più o meno di zolfato di calce e di zolfato di piombo.

Si ottiene sempre il cromato di piombo col decomporre l'acetato di piombo col cromato di potassa. Siccome questo ultimo sale contiene d'ordinario dello zolfato di potassa, così è facile di comprendere il perchè il cromato ottenuto contiene dello zolfato di piombo. Lo zolfato di calce viene aggiunto probabilmente allo stato di polvere fina e mescolato in seguito col cromato stesso, come si usa nei mi-

scugli di cerusa e di zolfato di barite. Ecco la composizione della varietà nota sotto il nome di *giallo di colonia*.

Cromato di piombo . . .	25
Zolfato di piombo . . .	15
Zolfato di calce . . .	60

100

Quando si prepara il cromato di piombo, bisogna adoperare dei liquori diluiti con acqua. Senza di questa precauzione, si formerebbe un composto setoso che sembra essere un sale doppio, e coll'aggiungervi in seguito dell'acqua il cromato ottenuto sarebbe grumeloso. Se si vogliono ottenere delle varietà citrine, bisogna operare con sali ben neutri ed anche adoperare di preferenza un cromato acidulato con un poco di acido zolfurico. Per le varietà ranciate bisogna al contrario far uso di sali alcalini, vale a dire di cromato giallo ordinario e di sotto acetato di piombo. Se il colore non fosse abbastanza ricco, si potrebbe lavare il prodotto con un'acqua alcalina, ma si perderebbe in tal modo dell'acido cromatico.

Generalmente parlando questi diversi cromati divengono più splendidi quando sono mescolati con una certa quantità di zolfato di calce. Questa aggiunta è dunque utile.

Il cromato di piombo si consuma in oggi in grandissima quantità per la dipintura ad olio. Questo colore è bello, solido, dotato di tutte le qualità che il pittore può desiderare; la sua consumazione non può che accrescersi.

Si adopera questo giallo nella fabbricazione delle tele dipinte, e nella dipintura ad olio. Il suo colore si attacca bene alle stoffe; l'acqua nè il sapone non vi tolgono la tinta; ma i sotto carbonati alcalini e l'acido idroclorico la distruggono.

Il cromato di piombo incontrasi in natura sotto diverse forme. Questo è il primo minerale di cromo che siasi conosciuto, e si è coll'analizzarlo che Vauquelin ha scoperto il cromo. Il piombo cromato o piombo rosso trovasi in Siberia. I pittori russi lo adoperano da molto tempo; ma in oggi il cromato artificiale che è assai meno caro, ottiene la preferenza. Il cromato nativo trovasi spesso in cristalli nettissimi, di un bel colore rosso ranciato; qualche volta è in masse cristalline, di un bellissimo color rosso; la sua polvere è gialla ranciata. È trasparente o translucida. Questo è un cromato neutro.

2225. La Vauquelinite è un cromato doppio di piombo e di rame composto, secondo Berzelius di:

2 at. ossido di piombo. . .	60,87
1 at. deutoss. di rame. . .	10,80
3 at. acido cromatico. . .	28,33
	100,00

Molibdato di piombo.

2226. Il molibdato di piombo è una bellissima specie minerale. Si può ottenerlo per doppia decomposizione.

Il piombo molibdato è raro; trovasi in Carinzia; è bianco o piuttosto giallo di miele, mezzo trasparente come la cera; la sua densità è eguale a 5,5. Si cristallizza in ottaedri. È solubile nell'acido nitrico e decomponibile dai carbonati alcalini. Questo è un sale neutro composto di

1 at. protossido di piombo	1394,6	60,86
1 at. acido molibdico	901,7	39,14
	2296,3	100,00

Piombo gomma.

2227. Il piombo gomma contiene un poco di acido zolfoso, ma è composto principalmente di un alluminato di piombo idrato. Questo minerale è rarissimo; chiamasi piombo gomma perchè è giallo e trasparente come la gomma arabica. L'analisi ne è stata fatta dal signor Berzelius.

Contiene

Ossido di piombo. . .	40,14
Acqua.	18,80
Allumina.	37,00
	95,94

Analisi delle sostanze piombifere.

2228. Il piombo è un metallo che, sotto il punto di vista analitico, possiede delle proprietà assai decise. Viene precipitato compiutamente in uno zolfuro nero coll'idrogeno zolfurato e cogli idrozolfati. Gli idrozolfati in eccesso non disciolgono il precipitato. L'acido zolfoso e gli zolfati producono nella sua soluzione un precipitato bianco di zolfato di piombo. Lo zinco lo precipita dalle sue soluzioni saline sotto forma di cristalli lamellosi e metallici. Forma col cloro un composto quasi insolubile nell'acqua

ed affatto insolubile nell'alcool. Finalmente il suo ossido è solubile nella potassa.

Il piombo si dosa allo stato di zolfato di piombo. Si può dosarlo anche allo stato metallico, e questo mezzo viene usato d'ordinario negli assaggi per via secca. Quando l'analisi si fa per via umida, si ricorre sempre a stabilirne le dosi collo zolfato di piombo.

L'idrogeno zolfurato separa il piombo dei metalli delle tre prime sezioni.

Il piombo ed il cromo o piuttosto il cromato di piombo, poichè è facile di ricondurre sempre questi due metalli allo stato di acido e di ossido, si tratta con un processo semplicissimo. Si fa bollire il cromato coll'acido idroclorico concentrato, e si fa evaporare a secco. Il residuo viene ripreso coll'alcool debole che discioglie il cloruro di cromo e lascia indietro il cloruro di piombo.

Il piombo si separa del tungsteno e dal molibdeno, trattando il miscuglio coll'acido nitrico; il piombo viene disciolto e gli altri metalli vengono condotti allo stato di acido. I carbonati alcalini operano meglio la separazione degli acidi tungstico e molibdico che formano dei sali alcalini solubili, mentre l'ossido di piombo viene posto a nudo. Si fa fondere il miscuglio in un crociuolo di platino; si tratta indi il residuo coll'acqua.

Il piombo ed il manganese si separano coll'acido zolfurico o coll'idrogeno zolfurato. Il piombo ed il ferro si separano nell'egual modo. Si può anche trattare coll'acido idroclorico, evaporare a secchezza e riprendere all'alcool. Il cloruro di ferro solo viene disciolto.

Il piombo, il cobalto ed il nichelo si separano nello stesso modo del piombo e del manganese. Il piombo ed il rame si separano facilmente coi zolfati e coll'acido zolfurico o col carbonato d'ammoniaca in eccesso che non discioglie che il rame. Si opera ancora la separazione col ridurre i due metalli in cloruro, evaporando a secco e riprendendo la massa coll'alcool.

Il piombo e l'antimonio sono difficili a separarsi. Si tratta il miscuglio coll'acido nitrico non troppo concentrato. L'antimonio si trasforma in acido antimonioso ed il piombo in nitrato di piombo; ma d'ordinario si forma dell'antimonito di piombo. Si può trattare col cloro gassoso; il cloruro d'antimonio si volatilizza per intero. Se i metalli trovansi allo stato di zolfuro, il cloro basta per separarli. Si possono anche disciogliere i due metalli nell'acqua regia diluire con acqua per precipitare l'antimonio allo stato d'ossicloruro, ed ultimare la separazione cogli idrozolfati adoperati in eccesso.

Il mezzo il più semplice ed il più sicuro consiste nel trattare la lega coll'acido nitrico; si ottiene in tal modo del nitrato di piombo e dell'antimonio o dell'antimoniato di piombo. Si riprende quest'ultimo coll'idrozolfato di ammoniaca in eccesso, che trasforma i due metalli in zolfuri, e che discioglie lo zolfuro d'antimonio senza intaccare lo zolfuro di piombo.

Il piombo e lo stagno si separano coll'acido nitrico, che trasforma il piombo in nitrato di piombo, e lo stagno in acido stannico. Si raccoglie quest'ultimo sopra un filtro e si precipita il nitrato di piombo col mezzo dello zolfato di soda. Per assicurarsi che l'acido stannico è puro, bisogna assaggiarlo coll'idrozolfato di ammoniaca adoperato in eccesso. Deve disciogliersi per intero. Se rimanesse un residuo nero, questo sarebbe dello zolfuro di piombo; ma allora la separazione si compie facilmente, col mezzo dell'idrozolfato di ammoniaca adoperato in un sufficiente eccesso.

Il cloro secco è un mezzo eccellente di analisi per questa lega. Se ne mettono una gramma o due in una piccola bolla, si riscalda colla lampada e si fa giungere del cloro secco. Tutto il cloruro di stagno si sublima; rimane del cloruro di piombo puro.

Il piombo ed il bismuto si separano, disciogliendo la lega nell'acido nitrico; si concentra la soluzione; si diluisce con acqua ed il bismuto si precipita quasi per intero; indi si precipita il piombo dalla soluzione con uno zolfato che sgraziatamente trasporta seco il rimanente del bismuto.

Si riprende lo zolfato coll'acido nitrico, che discioglie il bismuto ed un poco di zolfato di piombo, si concentra la soluzione e si precipita coll'acqua una nuova quantità di bismuto. La separazione non è dunque completa. Quantunque il cloruro di bismuto sia più volatile del cloruro di piombo, la differenza non è del pari abbastanza decisa perchè si possa far uso del cloro secco per operare la separazione esatta di questi due metalli.

CAPITOLO XIX.

Bismuto. COMPOSTI BINARI E SALINI DI QUESTO METALLO.

2229. **I**L bismuto, indicato dagli antichi chimici col nome di *étain de glace* non è stato riconosciuto che verso il 15.^o secolo. Questo è un metallo che non è assai comune, e che non è molto prezioso. Il bismuto puro è bianco

rossastro e poco splendente. È tanto più puro quanto più è colorato. Quando è purissimo, è un poco duttile. Allorchè è stato colato in *lingotti*, si può piegarlo più volte sopra se stesso senza romperlo; fa udire un certo strepito. La sua tenacità è debolissima. La sua densità è eguale a 9,83; ma quando venga mallesto con precauzione, ascende a 9,88. Entra in fusione a 247°. Può essere colato sui corpi combustibili come la carta, senza abbruciarli. È volatile; ma è difficile di distillarlo.

Il bismuto è uno dei metalli che si ottengono più facilmente sotto forma cristallina. Quando è purissimo, cristallizza in cubi assai netti e colorati dei più vivi colori dello spettro. Per ottenere delle cristallizzazioni di bismuto, bisogna depurare questo metallo fondendolo col nitro ed esaminare di tempo in tempo se forma dei cristalli colorati. Sino a che questi hanno l'aspetto del bismuto ordinario, si può ritenere che rimane nel metallo bastante arsenico per nuocere all'operazione e per impedire ai cristalli di acquistare un volume considerevole. Quando la scorificazione è progredita abbastanza, si versa il bismuto in un vaso caldo che si colloca in un luogo tranquillo, e si lascia raffreddare lentamente. Quando il bagno metallico è coperto di una crosta solida, si rompe questa crosta e si fa scorrer fuori il bismuto che è ancor liquido. Si lascia raffreddare il vaso, indi si stacca con precauzione la crosta superiore. Il fondo del vaso e le sue pareti si trovano tappezzate di cristalli di bismuto belli e voluminosi, in forma di tramoggia affatto simili a quelli del sal marino.

Questo metallo non forma che una sola combinazione coll'ossigeno. Si conserva bene all'aria asciutta, e si appanna all'aria umida. Si ossida rapidamente col calore, sviluppa con fumo denso, ed un poco di fiamma. Non decompone l'acqua a nessuna temperatura. Viene difficilmente intaccato dall'acido zolfurico e produce uno zolfato insolubile. L'acido idroclorico concentrato lo intacca un poco e ne discioglie una piccola parte. L'acido nitrico lo intacca con molta energia e forma un nitrato solubile in un eccesso di acido. Viene ossidato dal nitro e dai clorati, e si combina direttamente collo zolfo, col fosforo, coll'arsenico e col cloro. Entra in lega coi metalli, rende più duro il ferro e lo rende fragile.

In natura si incontrano molte specie minerali che contengono del bismuto; vi si trova il bismuto nativo, il bismuto zolfurato, il bismuto ossidato, il bismuto tellurato; il piombo zolfurato bismutifero. Queste due ultime specie sono rare e si trovano come tutte le altre, in filoni nei terreni antichi.

Il bismuto neutro ha l'apparenza del bismuto artificiale. Si presenta in masse cristalline; è un poco rossastro ed è ad uso di presso puro. Ciò non ostante contiene quasi sempre un poco d'argento.

Il bismuto del commercio contiene, sempre dello zolfo dell'arsenico e dell'argento, per cui è in generale assai fragile. Il signor Chaudet lo depura per via secca. Si mette il bismuto in uno scorificatorio sotto la muffola di un fornello da coppella; lo zolfo e l'arsenico si sviluppano. Quando il bagno non fuma più, si versa in un'altra coppella e si dà fuoco alla coppellazione; rimane indietro un bottone d'argento. Si tratta la coppella col flusso nero e si ha il bismuto quasi puro, ma contiene però ancora un poco d'argento. Si ottiene affatto puro col ripetere la coppellazione.

Si può depurare il bismuto per via umida; a questo scopo si discioglie nell'acido nitrico che lascia un residuo d'arsenico e di bismuto. Si decanta il liquore e si versa nella soluzione dell'acido idroclorico che precipita l'argento. Rimane lo zolfo e l'arsenico che si separano coll'idrozolfato d'ammoniaca in eccesso. Lo zolfuro di bismuto precipita solo. Si tratta in seguito questo zolfuro col crociuolo con un miscuglio di carbonato di soda e di carbone, e si ottiene il bismuto puro.

Si suole accontentarsi generalmente di fondere il bismuto con un poco di nitro e si riscalda a rosso. L'arsenico e lo zolfo si acidificano; una parte del bismuto si ossida e l'argento rimane unito al bismuto non ossidato. In tal modo il bismuto si trova spogliato di tutti i corpi che vi si trovano in quantità notabile, e che d'altronde rendevano complicato il suo trattamento. Basta allora di disciogliere nell'acido nitrico, di aggiungervi un poco di acido idroclorico per precipitare l'argento, ed in fine si decompone il citrato di bismuto coll'acqua. Il precipitato ridotto col mezzo del carbone dà il bismuto perfettamente puro.

Ossido di bismuto.

2230. L'ossido di bismuto è giallo. È fusibilissimo e quando trovasi in fusione, è assai liquido, attraversa le cospelle d'osso calcinato, ed i crociuoli di terra. È insolubile nell'acqua, insipido, inodoro e fisso. Viene ridotto facilmente del carbone, dall'idrogeno e da diversi metalli. Viene anche decomposto dal cloro, ma non dallo jodo. L'ossido di bismuto si combina coll'acqua, e forma un idrato bianco e polveroso.

Il bismuto allo stato di ossido incontrasi in natura; proviene dell'ossidazione del bismuto nativo. È bianco giallo o rossastro e quasi mai puro.

L'ossido di bismuto contiene

2 at. bismuto	2660,75	89,87
3 at. ossigeno	300,00	10,13
	2960,75	100,00

Zolfuro di bismuto.

2231. Lo zolfuro di bismuto rassomiglia a quello di antimonio. È grigio metallico splendente, assai fragile, assai fusibile, e si decompone coll'arrostitura e cogli acidi ossidanti. Evvi un altro zolfuro che contiene meno zolfo. Si prepara direttamente questo zolfuro col bismuto e collo zolfo; oppure col riscaldare a rosso il precipitato formato nelle soluzioni saline coll'idrogeno zolfurato.

Lo zolfuro di bismuto incontrasi in natura; è grigio, metallico, simile allo zolfuro artificiale. La sua densità è eguale a 6,4. È facilmente fusibile; di raro puro. È mischiato o combinato con molti altri zolfuri, come lo provano le analisi seguenti.

	Di Furstenberg.	Di Bérésol.
Bismuto	47,2	33,2
Piombo	0,0	24,3
Rame	34,7	12,1
Niccolo	0,0	1,6
Tellurio	0,0	1,3
Zolfo	12,6	11,6
	94,5	84,1

La perdita è dovuta senza dubbio alla difficoltà che si incontra nel dosare esattamente il bismuto.

Lo zolfuro di bismuto è formato di

2 at. bismuto	2660,75	81,51
3 at. zolfo	603,48	18,49
	3264,23	100,00

Cloruro di bismuto.

2232. Si può ottenere il cloruro di bismuto, col riscal-

dare il bismuto nel cloro secco. Si prepara egualmente col decomporre il sublimato corrosivo col bismuto.

Il cloruro di bismuto è volatile e molto fusibile e deliquescente. Quando viene posto in contatto con molt'acqua, si decompone e forma un deposito bianco che è un ossicloruro, contenente 7 atomi di ossido ed 1 di cloruro.

È solubile nell'acido idroclorico debole e produce un idroclorato di cloruro; quando si evapora in vasi chiusi una soluzione d'idroclorato di cloruro, si ottiene un residuo di cloruro e si sviluppa dell'acido idroclorico.

Sali di bismuto.

2233. I sali di bismuto sono poco permanenti. La maggior parte vengono decomposti dall'acqua in sali acidi ed in sotto sali che si precipitano. Sono scolorati in dissoluzione. I sali solubili di bismuto precipitano in bianco cogli alcali e coi carbonati alcalini. Precipitano in nero coll'idrogeno zolfurato ed in bianco coi fosfati, gli arseniati ed i prussati. Il bismuto viene precipitato allo stato metallico dal ferro, dallo zinco, dal rame e dallo stagno.

I sali di bismuto sono facili a distinguersi da quelli che formano i metalli che hanno dell'analogia col bismuto. In fatti, l'ossido di bismuto essendone separato, si riduce tosto col mezzo del carbone. Il metallo si distingue allora dal piombo, perchè è fragile; dall'antimonio perchè è solubile nell'acido nitrico, ed ha il colore del suo zolfuro; e dal telluro perchè è molto più fisso e pel color giallo dell'ossido che esso forma quando viene riscaldato col cannello.

Zolfato di bismuto.

2234. Lo zolfato di bismuto è solubile nell'acido zolforico. Se si diluisce la sua soluzione acida con acqua, si forma un sale insolubile tri-basico ed un sale acido solubile. Si può essiccare lo zolfato senza decomporlo; ma non occorre di innalzar molto la temperatura per operarne la completa decomposizione. Per ottenere questo zolfato, si tratta il metallo coll'acido zolforico in eccesso. Si sviluppa del gas zolforoso e rimane dello zolfato neutro di bismuto.

Ecco la composizione dei due zolfati di bismuto.

	Neu tro.	Basico.
Ossido di bismuto	66,4	85,5
Acido zolforico	33,6	14,5
	100,0	100,0

Nitrato di bismuto.

2235 L'acido nitrico agisce sul bismuto in una maniera sommamente viva. Quando il metallo è in polvere fina e l'acido è concentrato, si ottiene anche un aumento di temperatura tale che la massa qualche volta diviene incandescente. La soluzione si ottiene facilmente quando si adopera dell'acido un poco indebolito. Col raffreddamento fornisce de' cristalli. Il nitrato di bismuto si cristallizza in grossi prismi; è deliquescente. Questo nitrato cristallizzato si discioglie in un poco d'acqua. Se si diluisce la soluzione, essa si decompone, e si forma un nitrato acido solubile, ed un sotto-nitrato insolubile. Questo sotto-nitrato, noto col nome di bianco di belletto o magistero di bismuto è bianco e polveroso.

I due nitrati di bismuto contengono

	Neutro.	Basico.
Ossido di bismuto	49,4	81,4
Acido nitrico	33,7	13,9
Acqua	16,9	4,7
	100,0	100,0

Si adopera il sotto-nitrato di bismuto come bianco di belletto. Ha però sotto questo rapporto l'inconveniente di annerirsi sotto l'influenza dell'idrogeno zolfurato o dell'idrozolfato di ammoniaca. In oltre, siccome contiene spesso dei sali d'argento, la parte che rimane aderente alla pelle si annerisce per l'azione della luce ed anche per l'azione della pelle la quale riduce i sali d'argento, come tutte le sostanze organiche. Per evitare quest'ultimo inconveniente, bisogna aggiungere al nitrato di bismuto alcune gocce d'acido idroclorico e decantare il liquore per separarlo dal precipitato formatosi, prima di decomporlo coll'acqua.

Fosfato di bismuto.

2236. Si ottiene col trattare l'ossido di bismuto coll'acido fosforico. Si forma un fosfato acido solubile ed un sotto-fosfato insolubile in polvere bianca.

Il sotto-fosfato di bismuto si fonde ad una temperatura poco elevata in un vetro opaco e lattiginoso.

L'arseniato di bismuto è meno fusibile del fosfato.

Silicato di bismuto.

Il silicato semplice di bismuto si ottiene con facilità e non è stato esaminato in particolare. Tutti i silicati di bismuto sono assai fusibili. In generale, nei suoi rapporti colla silice o coll'acido borico, l'ossido di bismuto offre la maggiore analogia col protossido di piombo. Laonde può entrare come fondente sia nella composizione degli smalti, sia in quella dei colori vetrificabili.

L'ossido di bismuto si unisce facilmente colla silice a calor rosso. L'ossido di bismuto perfora e corrode i crocioli di terra. Si combina facilmente cogli altri silicati, e li rende fusibili. I silicati di bismuto non hanno colore quando abbondano di silice, e sono colorati di giallo quando contengono un eccesso di base. Si riducono facilmente col carbone.

Leghe di bismuto.

2237. Le leghe di bismuto sono assai fusibili.

La lega di bismuto e di potassio si ottiene col fare un miscuglio di 120 di bismuto, 60 di tartrato acido di potassa carbonizzato ed 1 di nitro. Queste sostanze debbono essere ben polverizzate. Si riscalda il miscuglio in un crociolo chiuso. La lega decompone l'acqua, e cade in pezzi all'aria. Il potassio si ossida, e si sviluppa sufficiente calore per fondere la lega.

Il bismuto entra in lega collo stagno in tutte le porzioni, e vi dà un poco di durezza.

Il bismuto, il piombo, lo stagno formano delle leghe assai fusibili; la più notevole è quella del signor d'Arcet che si fonde al di sotto della temperatura dell'acqua bollente. Queste leghe sono adoperate per fare delle lastre fusibili per le valvole di sicurezza delle caldaie delle macchine a vapore. La fusibilità di queste leghe varia secondo la proporzione de' metalli; la lega di 1 di piombo 1 di stagno o 2 di bismuto si fonde a 93° c. Dobaereiner ha osservato che quando si mescola la lega di piombo e di stagno col bismuto, la temperatura si abbassa (744).

Il signor Ermann ha sottoposto la lega fusibile composta di due parti di bismuto, una parte di piombo ed una parte di stagno ad una serie di esperienze molto interessanti per determinare le leggi della dilatazione. Queste leggi offrono dei fenomeni curiosi.

Quando si prende questa lega a 0° e si riscalda sino a

35°, si vede che la sua dilatazione segna un andamento regolare. Se si riprende da 80 a 160, questo andamento è ancora eguale. In modo che se si limitasse ad esaminare la dilatazione ne' limiti compresi tra quelli che noi abbiamo indicati, si crederebbe che fosse sempre proporzionata alla temperatura. La cosa però è diversa poichè a partire dal 35.° la lega si contrae sino a 55.° epoca in cui il suo volume è il minore possibile ed in cui è anche inferiore a quello che osservavasi a 0.° Si dilata in seguito di nuovo e molto rapidamente sino ad 80.° passando pel punto di fusione. Allora, ripiglia l'andamento iniziale della sua dilatazione. Si osserva che il primo maximum di volume che trovasi a 35.° corrisponde esattamente al volume del metallo a 75.° punto della sua liquefazione. Quale è la circostanza che imprime questo sconcerto accidentale alle molecole? Bisogna che dipenda da cause ben limitate, poichè una volta sfuggita a questa perturbazione, la dilatazione trovasi appunto eguale a quella che indicherebbe l'andamento generale del fenomeno.

Eccò alcuni dei numeri osservati dal signor Ermann. Le temperature vi sono indicate in gradi di Réaumur, al pari di quelle indicate più sopra.

Temperatura della lega.	Volume della lega.
0	100000
10	100191
20	100443
30	100804
35	100830 maximum.
40	100679
44,4	100000
60	99480
56	99130 minimum.
50	99389
65	99478
70	99940
75	100830 punto di fusione.
80	101792
100	102217
120	102599
140	103072
160	108495

Si possono verificare questi risultamenti con una esperienza semplicissima. Rienpiasi una bolla di termometro di

lega liquida, essa si raffreddarà senza alcun accidente sino verso il grado 35.^o; ma giunta a questo grado, si romperà tutt'ad un tratto. La cosa non può essere diversa poichè a partire da 56.^o sino a 35.^o il vetro si contrae e la lega si dilata.

Analisi delle sostanze bismutifere.

2238. Il bismuto si separa da un grande numero di metalli, coi zolfuri alcalini che lo fanno precipitare sotto forma di uno zolfuro nero che non si discioglie quando si aggiunge un eccesso di zolfuro alcalino. La coppellazione lo separa dai metalli nobili.

Per separarlo dal rame e dal piombo, si può precipitarlo col rame.

Si dosa il bismuto allo stato metallico, allo stato d'ossido, allo stato di sotto zolfato e a quello di sotto nitrato. Per avere un risulamento certo, bisogna dare la preferenza ai due primi mezzi.

CAPITOLO XX.

MERCURIO. COMPOSTI BINARIJ E SALINI DI QUESTO METALLO.

2239. **IL** mercurio è noto da lungo tempo sotto il nome di argento vivo. È liquido alla temperatura ordinaria, e non si solidifica che ad una temperatura assai bassa, vale a dire a 39.^o,5 al di sotto di zero. È allora di color bianco d'argento. Si cristallizza in ottaedri. È malleabile e duttile. La sua densità è eguale a 13,588 a 4.^o al di sotto di zero, ed essa si abbassa a 13,557 a 17.^o Diviene eguale a 13,535 a 26.^o Quando il mercurio si consolida, soffre una forte contrazione ed allora la sua densità diviene eguale, secondo Schulze a 14,391. Quando è congelato, mettendolo sulla pelle fa soffrire del dolore e produce lo stesso effetto di una scottatura.

Non ha nè odore nè sapore; esercita un'azione energica sull'economia animale e determina alla lunga un tremito nervoso.

Si volatilizza a 360.^o La densità del suo vapore è eguale a 6,976. I suoi vapori si condensano facilmente a zero; ma alla temperatura ordinaria, il mercurio si volatilizza sensibilmente. Questa circostanza ci spiega gli effetti funesti che gli operai soffrono in tutte le manifatture in cui si fa uso del mercurio.

Non bagna i corpi, eccettuati i metalli, e si diffonde su di essi in goccioline sferiche.

Alla temperatura ordinaria, non viene ossidato che dall'aria umida. L'ossidazione riesce anche difficile ed incompleta in questa circostanza. Non ha luogo che con una lunga agitazione come quella che si ottiene coll'attaccare all'ala di un mulino un fiasco ripieno ad un quarto di mercurio. Dopo molto tempo si forma un poco di protossido. Riscaldato all'aria, si ossida lentamente e passa allo stato di deutossido. Il mercurio non decompone l'acqua.

Gli acidi ossigenanti lo ossidano facilmente, specialmente col sussidio del calore. L'acido nitrico debole lo converte in nitrato di protossido. Se l'acido è concentrato ed in eccesso, forma del nitrato di deutossido. L'acido zolfurico diluito non ha azione su di esso; concentrato, forma dello zolfato di protossido o dello zolfato di deutossido.

Il mercurio si divide, quando venga triturato a lungo con certi corpi. Le grasce sono in questo caso, e si è su questo principio che è fondata la preparazione dell'unguento mercuriale che non è altro che mercurio triturato a lungo colla grascia di porco. Questo metallo acquista in tal modo uno stato di divisione tale che non se ne scoprono più i piccoli globetti nemmeno colla lente.

Il mercurio del commercio contiene ordinariamente del bismuto, del piombo e dello stagno. Si riconosce d'ordinario la sua purezza con un saggio meccanico: gettandolo sopra un tavolo, si divide in molti globetti sferici, quando è puro; se non lo è, le gocce sono lunghe e dicesi che fa la coda. Per dosare i metalli che contiene, si suole limitarsi di separarli distillando un peso dato della sostanza e riscaldato fortemente alla fine, per decomporre le amalgame. Ciò non ostante il mercurio, sublimandosi, trasporta seco spesso un poco di bismuto ed anche del piombo. Per determinare la proporzione di questi metalli in modo esatto, si discioglie il tutto nell'acido nitrico e si calcinano i nitrati; il mercurio si sublima solo, e rimangono gli ossidi di piombo e di bismuto.

Le miniere di mercurio sono rare; le principali sono ad Idria, ad Almaden, nel Perù, nel Chili, nelle Indie, nella China e nel ducato de' due Ponti.

I minerali di mercurio constano di poche specie. Si conosce il mercurio nativo, il mercurio argenteo che è una lega di mercurio e d'argento, il mercurio zolfurato o cinabro, il mercurio muriato o protocloruro, ed il mercurio seleniato. I minerali di mercurio incontransi nei terreni antichi molto vicini ai terreni di carbon fossile. Il mercurio nativo trovasi in quasi tutte le miniere di mercurio zolfurato; è in globetti disseminati nelle masse. È d'ordi-

nario puro, ciò non ostante qualche volta è amalgamato coll'argento. La sua purezza si riconosce colla sublimazione.

Protossido di mercurio.

2240. I due ossidi di mercurio sono facilmente e prontamente ridotti dal calor rosso in mercurio ed in ossigeno. Lo sono anche dal carbone, dallo zolfo, dall'idrogeno e da diversi metalli; ma il protossido di mercurio è molto notevole per la sua instabilità.

Il prodotto noto sotto questo nome è polveroso, nero ed ha un sapore disagiata; è però insolubile nell'acqua. Anche nell'oscurità, si decompone in mercurio od in deutossido. La composizione è ancora più rapida alla luce. Si prepara collo scuotere per molto tempo il mercurio, alla temperatura ordinaria con molta aria e con un poco d'acqua. Chiamasi allora *etiope per se*. Può essere apparecchiato col precipitare il nitrato di protossido colla potassa caustica. Si ottiene anche col decomporre il protocloruro di mercurio colla potassa; ma bisogna operare sul protocloruro di mercurio assai diviso.

L'esistenza del protossido di mercurio non può essere posta in dubbio. Forma un grande numero di sali ben definiti; ma quando si tenta di separarlo dagli acidi ai quali è unito, si trasforma in mercurio ed in perossido. Laonde quando si versa della potassa in una soluzione di proto-nitrato di mercurio, vi si produce un precipitato grigio nero nel quale si riconosce facilmente col sussidio della lente, dei globi di mercurio metallico. Questo precipitato, trattato coll'acido idroclorico, fornisce del protocloruro e del percloruro di mercurio in proporzioni variabili. La formazione del protocloruro è dovuta alla reazione del mercurio molto diviso sul percloruro nascente. I chimici avevano sempre considerato il protossido di mercurio come un composto poco stabile, ma credevano possibile di isolarlo sino all'epoca in cui il signor Guibourt ha pubblicato le sue esperienze. Questo si concepisce facilmente poichè il precipitato ottenuto colla potassa possiede quasi tutte le proprietà del protossido di mercurio; l'estrema divisione del mercurio che esso contiene permettendo a questo metallo di entrare facilmente in combinazione, e le quantità di mercurio e di perossido essendo sempre nelle proporzioni necessarie per rifare del protossido.

Alcune circostanze sembrano però provare, che se una parte del prodotto subisce la trasformazione osservata dal signor Guibourt, forse non partecipa tutta la massa a

questo effetto. Dietro le osservazioni del signor Gnihoart, il preteso protossido dovrebbe avere una densità intermedia tra quella del mercurio e quella del perossido. Io l'ho trovata più debole di quella di quest'ultimo corpo. Il signor Herspatt ha fatto la stessa osservazione. Mi sembra possibile dietro ciò, che il precipitato contenga realmente del protossido tutto formato, e che la preparazione di questo corpo puro possa eseguirsi, quando si saranno studiate le condizioni della sua precipitazione colla opportuna diligenza. Io ho creduto di accorgermi che l'eccesso di potassa necessario alla decomposizione del sale non era senza influenza sulla riduzione del protossido precipitato.

Il protossido di mercurio contiene

2 at. mercurio	2531,6	96,20
1 at. ossigeno	100,0	3,80
	2631,6	100,00

Deutossido o perossido di mercurio.

2241. Il deutossido di mercurio è permanente. Il suo colore è variabile; quando è molto diviso, è rosso anora; in massa è rosso carico. Ha un sapor forte, ed è sensibilmente solubile nell'acqua. Può essere riscaldato vicino a rossezza incipiente senza subire decomposizione; ma a rosso, si decompone compiutamente in mercurio ed ossigeno. Lo zolfo lo riduce con detonazione. Diversi metalli possono anche operarne la riduzione. L'acido zolforoso lo riduce in parte. Non si combina cogli alcali fissi, ma bensì coll'ammoniaca. Si combina col perclorato e col cianuro di mercurio.

Quando si espone per molto tempo il perossido di mercurio alla luce, vi è una parte che si decompone completamente.

Il perossido di mercurio è solubile nell'acqua, e quantunque questa non ne prenda che delle tracce, acquista però la proprietà di ingrossare il siroppo di viola, di imbrunirsi coll'acido idrozolfurico e di intorbidarsi coll'ammoniaca dando origine ad un ammoniuro meno solubile del perossido. Abbandonato all'aria, questa soluzione si copre di una pellicola splendente di mercurio metallico.

Il perossido di mercurio contiene

1 at. mercurio	1265,8	92,68
1 at. ossigeno	100,0	7,32
	1365,8	100,00

Si combina coll'acqua, e forma un idrato giallo poco permanente e che perde facilmente la sua acqua.

Questo idrato si ottiene col versare una base alcalina in eccesso in una soluzione di deutossido di mercurio. Bisogna eccettuare l'ammoniacca che produce sempre un effetto particolare su questi sali.

Si otteneva altre volte il perossido di mercurio coll'arrostire questo metallo in un matraccio a fondo piatto noto col nome di *enfer de boyle*. La produzione dell'ossido rosso è così lenta con questo processo che in oggi venne completamente abbandonato. L'ossido che esso forniva è di color carico, rosso appannato e cristallizzato in aghi. Differisce molto pel suo aspetto da quello che si ottiene col mezzo seguente. Era noto altre volte sotto il nome di precipitato *per se*.

Si prepara attualmente il perossido di mercurio che si indica col nome di precipitato rosso, colla decomposizione del nitrato di mercurio con un calore conveniente. In grande si disciolgono 25 kilog. di mercurio in 35 kilog. di acido nitrico. Si opera in un matraccio a fondo piatto. Bisogna evaporare il liquore a calor dolce ed innalzarlo lentamente sino a che la massa non isviluppi più acido iponitrico. Rimane un ossido rosso in masse composte di pagliette cristalline.

La decomposizione del nitrato si opera in due tempi ben distinti. Si forma da principio un nitrato quintibasiaco che è giallo. Questo si trasforma in seguito in acido iponitrico, ossigeno e perossido di mercurio.

L'aspetto del perossido varia collo stato del nitrato che si decompone. Il nitrato in polvere dà un ossido giallo ranciato polveroso; il nitrato in grossi cristalli fornisce un ossido di color ranciato carico; finalmente, il nitrato in piccoli grani cristallini dà un ossido rosso ranciato, cristallizzato e quale trovasi in commercio. Il nitrato di perossido fornisce un ossido più bello di quello di protossido. Queste osservazioni del signor Gay-Lussac debbono servir di regola ai fabbricatori.

Protocloruro di mercurio.

2242. Il protocloruro di mercurio è bianco, giallastro; diviene grigio sotto l'influenza della luce, trasformandosi in deutocloruro ed in mercurio metallico. È poco solubile nell'acqua; richiedonsi 12,000 parti di acqua bollente per discioglierne 1 di protocloruro. Viene decomposto dall'acido idroclorico concentrato, che lo trasforma in mercurio ed in

deutocloruro, come venne osservato da Pronst. L'acido idroclorico debole non ha azione su di esso, almeno a freddo. I cloruri alcalini, il sale ammoniaco in dissoluzione concentrate e bollenti lo trasformano pure in mercurio ed in sublimato corrosivo. È assai solubile nell'acido nitrico caldo: si forma allora del deuto-nitrato e del deuto-cloruro di mercurio.

Si sublima e si fonde meno facilmente del deuto-cloruro e si cristallizza al par di esso col condensarsi. Questi due cloruri vengono facilmente ridotti da molti metalli col selenio col fosforo e collo zolfo.

Il protocloruro di mercurio è adoperato assai di frequente in medicina e con grande successo. Le sue proprietà sono assai diverse da quelle del bicloruro che è un veleno assai potente mentre il protocloruro che è quasi insolubile può amministrarsi in forti dosi senza inconveniente. Le virtù medicali del protocloruro gli hanno meritato molti nomi, alcuni dei quali sono ancora in uso. Ecco: *mercurio dolce, calomelano, aquila alba, aquila mitigata, aquila caelestis, aquila mercurii, draco mitigatus, mercurius loticus, mercurius calomelanicus, panacea mercuriale, manna caelestis, manna metallorum, manna mercurii, ecc.*

Il protocloruro di mercurio incontrasi nella natura: si presenta in piccoli cristalli disseminati, trasparenti o traslucidi. Klaprot vi ha ritrovato dell'acido zolforico.

Il protocloruro di mercurio contiene

1 at. mercurio	1265,8	85,1
1 at. cloro	221,3	14,9
	1487,1	100,0

Si può prepararlo col macinare insieme 13 parti di mercurio e 17 di sublimato corrosivo, avendo cura di umettare il miscuglio per evitare gli effetti perniciosi della polvere che si sviluppa quando si fa questa tritrazione a secco. Quando l'estinzione del mercurio è perfetta, si introduce il miscuglio in un matraccio, e si procede alla sublimazione.

Il processo che si adopera generalmente in oggi è più economico. È fondato sulla reazione reciproca dello zolfato di protoossido di mercurio e di sal marino che si trasformano in zolfato di soda ed in protocloruro di mercurio. Basta di riscaldare il miscuglio in un vaso sublimatorio. L'operazione si conduce come quella che ha per oggetto la preparazione del sublimato corrosivo.

Si può ottenere anche il proto-cloruro di mercurio per precipitazione, prendendo del protonitrato di mercurio, ed agginogendovi una soluzione di sal marino. Ma è dimostrato che il cloruro di mercurio così preparato ritiene sempre un poco di sal marino che non può essere estratto colle lavature. Questa piccola quantità basta per dare della solubilità al cloruro, e comunicargli un sapore mercuriale assai deciso, trasformandolo in parte in mercurio ed in sublimato corrosivo. Amministrato interiormente, eccita la lisciviazione; laonde non si può far uso di questo processo per l'uso medico.

Da lungo tempo gli loglesi, che fanno un uso medico frequentissimo del protocloruro di mercurio, lo preparano in uno stato di divisione estrema. Il signor Henry figlio ha fatto conoscere il loro processo che consiste nel volatilizzare il mercurio dolce, e nell'impedire alle molecole in vapore di riunirsi, forzandole a dividersi in molta quantità di vapori d'acqua nel momento della loro condensazione. Si mette del protocloruro di mercurio in una storta di vetro, si adatta questa storta ad un pallone a tre tubolature. Si fa comunicare la tubolatura opposta con una piccola caldaja a vapore. Si immerge la tubolatura inferiore in un vaso contenente dell'acqua fredda. Disposto l'apparato e lutate le giunture, si riscalda l'acqua; e quando il pallone è interamente ripieno di vapori d'acqua, si fa volatilizzare il mercurio dolce, avendo cura che non possa condensarsi, nè nel collo della storta, nè in quello del matraccio, ciò che esige che entrambi siano circondati di fuoco. Con questo mezzo il mercurio dolce ginoge in vapori sino nel mezzo dei vapori di acqua, e questa, pel suo celere miscuglio, impedisce alle molecole di cloruro di riunirsi; esse si condensano separatamente, e producono per tal modo una polvere impalpabile. Questo processo ha dei gradi vantaggi. Oltre alla tenacità della polvere che è il principale, ne offre un altro importante per l'uso medico. Quando si sublima del mercurio dolce anche purissimo, si forma sempre un poco di sublimato corrosivo che si deve separare con lavature con acqua e con alcool. Ora egli è evidente che il mercurio ridotto in vapore deve, esserne affatto scevro.

Deutocloruro di mercurio. Sublimato corrosivo.

2243. Il deutocloruro di mercurio, o sublimato corrosivo è bianco di seta, cristallizzabile in prismi tetraedri piatti. Entra in fusione ad una temperatura poco elevata;

è assai volatile; il suo vapore si condensa in aghi. È più solubile del protocloruro; 16 parti di acqua fredda e 3 d'acqua calda lo disciolgono; si cristallizza bene col raffreddamento. I cristalli sono anidri. È molto più solubile nell'alcool; 7 parti d'alcool freddo ne disciolgono 3 di sublimato corrosivo, e 7 parti d'alcool bollente ne disciolgono 6 dello stesso prodotto. L'etere zolforico lo scioglie facilmente, e lo toglie anche all'acqua. Gli acidi aumentano la sua solubilità nell'acqua senza alterarlo.

L'acido idroclorico ne scioglie molto e lo converte in idroclorato di cloruro. L'idrogeno zolfurato in eccesso vi forma del deutozolfuro, e se non è in eccesso si forma un cloro-zolfuro di mercurio che è bianco. Se si versa in una soluzione di sublimato un alcali caustico, si forma un precipitato d'idrato di deutossido quando vi è eccesso di alcali, ma se non vi è eccesso, si precipita dell'ossicloruro. Se si adopera dell'ammoniaca, si forma un precipitato di ammoniocloruro di color bianco grigiastro, solubile nell'ammoniaca. I sali di protossido di stagno in eccesso decompongono il sublimato corrosivo e ne precipitano il mercurio metallico.

Quasi tutte le sostanze organiche possono alla lunga convertire il sublimato corrosivo in protocloruro di mercurio. Laonde conviene evitare di preparare molto tempo prima dei medicamenti che contengano ad un tempo del sublimato corrosivo e delle sostanze organiche. La presenza dei cloruri alcalini previene questo effetto; formando dei cloruri doppi, danno della stabilità al sublimato corrosivo. La loro aggiunta è dunque utile e ragionata.

Il sublimato corrosivo come lo esprime il suo nome è un veleno assai violento. Alla dose di alcuni grani, può produrne una morte crudele. Il signor Orfila ha fatto conoscere l'antidoto il più sicuro ed il più facile a procurarsi, ed è il bianco d'uova diluito nell'acqua. Bisogna amministrarne il più presto che si può, eccitare il vomito e provocare alcune scariche con clisterj.

Il sublimato corrosivo contiene

1 at. mercurio	1265,8	74,04
2 at. cloro	442,6	25,96
	1708,4	100,00

Si ottiene col fare reagire il sal marino sopra lo zolfato di deutossido di mercurio. Ne risulta dello zolfato di soda e del sublimato corrosivo che si separa colla sublimazione.

L'operazione riesce bene quando si è formato uno zolfato di deutossido assai puro e non mischiato con zolfato di protoacido. Ma per ottenere il sublimato corrosivo in grande, bisogna far uso di alcune precauzioni, state assai ben descritte dal signor Robiquet.

Per procurarsi lo zolfato di deutossido di mercurio si mettono in una caldaja di ghisa, cinque parti di mercurio e sei d'acido zolforico; si riscalda moderatamente, una parte dell'acido si decompone per fornire dell'ossigeno al metallo, e l'altra si combina all'ossido a misura che si forma. Si sviluppa del gas zolfoso e si forma dello zolfato di deutossido di mercurio che finisce col fare una magma assai densa. Si sviluppa del gas acido zolfoso in tanta quantità che occorre per garantirsi di adattare alla caldaja un coperchio di latta munito di un tubo che dirige il gas zolfoso nel cammino.

Siccome bisogna ottenere del deutozolfato, così si deve continuare a riscaldare sinchè si sviluppa del gas zolfoso. Si forma da principio del protozolfato, e questo si cangia in seguito in deutozolfato, reagendo sull'acido zolforico, di cui è qualche volta necessario di aggiungere una nuova dose alla fine dell'operazione.

Si può assicurarsi dello stato dello zolfato collo stemperare alcune particelle di questo sale con acqua satura di sal marino. Quando tutto si discioglie si può essere certi di avere del deutozolfato puro. Se rimane un deposito bianco, insolubile nell'acqua, si ha una quantità maggiore o minore di protozolfato.

Quando lo zolfato è convenientemente preparato, vi si aggiungono cinque parti di sal marino polverizzato, ed una parte di perossido di manganese in polvere, si mescola insieme il tutto con una spatola di ferro, e si lasciano le sostanze in contatto per due o tre giorni, onde facilitare la reazione. Dopo questo tempo, si accende un fuoco sotto la caldaja e si fa essiccare la massa ad un calore assai dolce; bisogna aver cura verso la fine della essiccazione di garantirsi dei vapori che si sviluppano.

Si introduce in seguito il miscuglio a parti eguali entro matracci di vetro verde a fondo piatto; si dispongono tutti sopra uno stesso bagno di sabbia, e si garantiscono in modo da non lasciar escire dalla sabbia che una parte del collo. I fornelli hanno d'ordinario la forma di un quadrilungo; contengono sino cento matracci. Il bagno di sabbia è riscaldato da diversi fuochi disposti simmetricamente sopra uno dei grandi lati; hanno poca apertura, e

contengono una grata le cui barra non hanno di più un piede di lunghezza. Vi si abbraccia della legna spaccata minutamente di modo che non arriva che colla sua estremità sulla grata. Questa disposizione non permette di chiudere le aperture del fornello. Si lascia in tal modo un libero accesso all'aria necessaria per alimentare la combustione, e si ottiene un calore più dolce e più uniforme, essendo la corrente meno rapida. Si riesce meglio quando si può far uso della torba. Se le località non permettono di costruire questi fornelli sotto una tettoja molto ventilata, si deve almeno stabilirli sotto un *hotte* con una buona corrente, e ricoprire interamente il bagno di sabbia con una piccola costruzione di legno disposta a tabernacolo. La parte superiore sotto forma di tetto è terminata da un tubo che entra nel cammino. Due porte situate sul davanti di questa specie di capanna, permettono di visitare il bagno di sabbia. Con questi mezzi di ventilazione, si è meno incomodati dai vapori, specialmente se è possibile d'avere due locali contigui; e di stabilire il focolare in uno di essi e l'apparato nell'altro. Il punto il più difficile di questa operazione, come in generale di tutte le sublimazioni, è senza eccezione la maniera di regolare il fuoco; si richiede una grandissima abitudine per ben riuscirci. Il più essenziale è di graduarlo progressivamente. Il tempo può guidare l'operatore, quando il fuoco è stato ben condotto, poichè si conosce il numero delle ore che deve durare la sublimazione, ed a quale epoca conviene di rinforzare il calore; ma nel caso contrario non può quasi darsi alcuna regola.

Si riscalda al principio dolcemente per fare isviluppare qualche traccia d'umidità, indi si rovescia sul collo di ogni matraccio un piccolo vaso di terraglia di forma conica; questa specie di otturatore trattiene una parte dei vapori che tendono a diffondersi all'esterno. Quando si vede che i vapori, ad onta di questo ostacolo, si dissipano, si è un segno certo che il calore è troppo forte. Si rallenta questo calore e si mette allo scoperto nello stesso tempo la parte superiore dei matracci per raffreddarli. Quando tutto il dutocloruro è sublimato, richiedesi un ultimo colpo di fuoco per farvi subire un principio di fusione, onde dare maggiore consistenza e densità al pane, altrimenti rimarrebbe nevoso e friabile. Questa manovra è difficilissima ad indovinarsi; poichè se si oltrepassa la temperatura conveniente, si perde una gran parte del prodotto, e bisogna avere attenzione di scoprire il matraccio quando il calore divenga troppo forte. Qualche tempo dopo che l'opera-

zione è terminata, si ricopre il matraccio di sabbia, e si lascia raffreddare lentamente per evitare che i pani, troppo prontamente raffreddati, non si rompano in tutti i sensi. Finalmente, quando il tutto è raffreddato, si rompe il matraccio verso la parte media e col minor urto possibile, indi si distaccano a poco a poco i pezzi di vetro, sino a che si possa estrarne il pane intero. Tutti i frantumi vengono messi a parte per adoperarli in un'altra operazione.

Quando una parte dello zolfato si ritrova allo stato di protozolfato, si forma del protocloruro di mercurio; ma siccome è meno volatile del sublimato corrosivo, così non si confonde con esso, va a condensarsi nella parte inferiore del pane e forma una zona distinta e facile a separarsi. Si sublimano di nuovo tutti i frammenti per farne dei pani interi. È chiaro che quanto meno si sarà accresciuta la dose dell'acido zolfo-rico sopra lo zolfato di mercurio, tanto più si avrà di protocloruro di mercurio. Si aggiunge del manganese nell'intenzione di ovviare a questo inconveniente; e, in fatti, quando siasi proceduto convenientemente, non se ne forma.

2243. *Idroclorato di cloruro di mercurio.* L'acido idroclorico si combina col sublimato corrosivo e produce anche diversi composti. Ne discioglie una grande quantità a freddo e ciò che è singolare, il liquore si cristallizza dopo qualche momento e si rappiglia in massa ad aghi. L'acqua decompone almeno in parte, questa combinazione e fa ricomparire il sublimato corrosivo. Ponendo la massa cristallina sotto una campana a lato di una capsula ripiena di calce viva, si può ottenere la combinazione pura e bene sbarazzata d'acido idroclorico. Contiene 1 at. di bi-cloruro di mercurio e 2 at. d'acido idroclorico di modo che se la si satura colla potassa si ottiene del bicloro-idrargirato di potassio.

Quando si satura l'acido idroclorico a caldo, con sublimato corrosivo, si forma un altro idroclorato di cloruro di mercurio. Questo contiene un atomo di bi-cloruro di mercurio sopra 1 at. d'acido idroclorico di modo che saturandolo colla potassa, fornisce del quadri cloro-idrargirato di potassio.

2244. Il sublimato corrosivo si combina facilmente coi cloruri alcalini e produce in tal modo una serie di cloruri doppi che sono stati scoperti da Boullay e da Bonsdorf nello stesso tempo, ma che quest'ultimo chimico ha studiato con maggiore attenzione. Noi descriveremo qui soltanto quelli che sono di qualche interesse per la loro frequente produzione.

Cloro-idrargirato di potassio. Si ottiene questo composto col disciogliere un atomo di cloruro di potassio ed un atomo di sublimato corrosivo nell'acqua ed abbandonando il liquore ad una evaporazione spontanea. Il cloruro doppio si cristallizza in cristalli belli e grossi, formanti dei prismi dritti romboidali. Il loro colore è grigio giallo leggerissimo. Sono inalterabili all'aria. Esposti al fuoco perdono la loro acqua ed una parte del sublimato corrosivo, ma non è che con molta pena che si giunge ad espellere quest'ultimo in totalità, tanto è grande l'affinità che unisce i due cloruri. Questo cloruro doppio contiene

1 at. bicloruro di mercurio	62,0
1 at. cloruro di potassio	33,9
2 at. acqua	4,1
	100,0

Bicloruro idrargirato di potassio. Questo sale si prepara come il precedente, ma in luogo di un atomo di sublimato corrosivo, se ne disciolgono due per ogni atomo di cloruro di potassio. Coll'evaporazione spontanea si ottengono degli aghi in gruppi stellati. Questo sale contiene

2 at. bicloruro di mercurio	74,7
1 at. cloruro di potassio	20,4
4 at. acqua	4,9
	100,0

Quadri-cloro-idrargirato di potassio. Per prepararlo si satura dell'acqua a freddo di cloruro di potassio, si porta il liquore a 50 o 60 e si aggiunge del sublimato corrosivo sino a che rifiuta di disciogliersi; si filtra il liquore caldo in un luogo caldo, e col più lieve raffreddamento, si rapiglia in massa setosa, asbestiforme. Questo sale è di un bel bianco di neve. Può cristallizzarsi in prismi romboidali, ma si ottiene difficilmente in questo stato. Contiene

4 at. bicloruro di mercurio	83,2
1 at. cloruro di potassio	11,3
8 at. acqua	5,5
	100,0

Bi-cloro-idrargirato di sodio. Si è la sola combinazione

di questa specie che si ottiene, qualunque siano le proporzioni del sal marino, e di sublimato corrosivo che si adoperano. Per prepararlo si satura a freddo l'acqua di sal marino, e vi si aggiunge del sublimato corrosivo sino a saturazione. Il liquore evaporato spontaneamente, fornisce una massa di cristalli ad aghi, inalterabili all'aria. Quando si aggiunge del sal marino al liquore, si ottiene lo stesso composto, ma allora si cristallizza meglio e si presenta in prismi esaedri regolari. Questo sale contiene

2 at. bicloruro di mercurio	74,3
1 at. cloruro di sodio	15,9
8 at. acqua	9,8
	100,0

I cloro-idrargirati di litio, di bario e di stronzio sono analoghi a quelli di soda. Quelli di calcio e di magnesio si formano in diverse proporzioni, cristallizzano benissimo, ma divengono molto deliquescenti, quando si avvicinano della neutralità.

I cloro-idrargirati di manganese, di ferro, di cobalto e di niccolo sono neutri ed isomorfi. Cristallizzano in prismi romboidali. Sono tutti formati di un atomo di ogni cloruro e di otto atomi d'acqua.

Col cloruro di zinco, si ottiene una combinazione molto deliquescente. Con quello di rame, si forma al contrario un composto permanente.

2245. *Ossicloruro di mercurio.* Quando si versa con precauzione un alcali molto diluito in una soluzione di sublimato corrosivo, si forma un precipitato screziato che è l'ossicloruro di mercurio. Si è col determinare questa reazione col mezzo dell'acqua di calce che i farmacisti preparano l'*acqua fagedenica*. Un eccesso di alcali decompone l'ossicloruro stesso e non lascia che dell'idrato di perossido; il precipitato passa al giallo.

L'azione dei carbonati alcalini offre dei fenomeni degni di attenzione; essa è stata studiata da Soubeiran. I carbonati di potassa e di soda, adoperati in eccesso, precipitano il mercurio allo stato di ossicloruro; il liquore ritiene del bicarbonato; non si sviluppa acido carbonico.

Quando si adopera al contrario un eccesso di sublimato corrosivo, si precipita ancora dell'ossicloruro; si produce anche del bicarbonato, ma si forma nello stesso tempo del cloroidrargirato alcalino. Di modo che il liquore abbandonato a sè stesso o sottoposto all'ebollizione, fornisce

ancora dell'ossicloruro a misura che l'acido carbonico si sviluppa e che l'alcali può reagire sul cloro idrargirato.

Si ottiene anche l'ossicloruro col far agire il cloro sull'idrato di perossido stemperato nell'acqua.

Tutti questi ossicloruri sono lungi dal rassomigliarsi sia per l'aspetto come per la composizione. Gli uni presentano un colore screziato, gli altri sono quasi neri. In generale questi ultimi sono più puri e presentano un aspetto cristallino, mentre gli ossicloruri screziati contengono del perossido mescolato ed offrono un'apparenza micacea. Per procurarsi facilmente l'ossicloruro nero cristallino, basta di trattare l'idrato di deutossido col cloro. Si può anche decomporre il sublimato corrosivo con un eccesso di carbonato di potassa molto diluito d'acqua operando a freddo.

L'ossicloruro puro contiene, secondo Soubeiran

1 at. bicloruro di mercurio	29,4	4 at. mercurio	87,2
3 at. perossido di mercurio	70,6	2 at. cloro	7,6
		3 at. ossigeno	5,2
	100,0		
			100,0

Esposto al fuoco si trasforma al principio in deutossido di mercurio, ossigeno, sublimato corrosivo e calomelano. Se si riscalda di più, il deutossido stesso si decompone.

Bromuro di mercurio.

2246. Rassomiglia al calomelano sotto tutti i rapporti e può ottenersi come lui col versare un bromuro alcalino in una soluzione di nitrato di protoossido di mercurio. Si ottiene un precipitato bianco dotato delle stesse reazioni del calomelano. Contiene

1 at. mercurio	1265,8	72,1
1 at. bromo	489,1	27,9
	1754,9	100,0

Bibromuro di mercurio.

2247. Quando si espone il mercurio all'azione del bromo si forma del bibromuro di mercurio con sviluppo di calore, ma senza produzione di luce. Questo composto è bianco, fusibile, volatile, solubile nell'acqua, nel-

l'alcool, e nell'etere, e rassomiglia dunque molto al sublimato corrosivo. Ne differisce in ciò che l'acido nitrico e l'acido zolfo-rico lo decompongono a caldo e sviluppano del bromo. Contiene

1 at. mercurio	1265,8	56,4
2 at. bromo	978,2	43,6
	2244,0	100,0

Joduro verde. Joduro di mercurio.

2248. Lo joduro di mercurio è stato ben definito da Boullay. Corrisponde al protossido e contiene

1 at. mercurio	1265	61,6
1 at. jodo	789	38,4
	2054	100,0

Questo joduro è verde. Non è solubile nell'acqua, ed offre dei caratteri notabili. Posto in contatto a freddo coll'acido idriodico e coi joduri basici, si trasforma tosto in mercurio molto diviso ed in bi-joduro che si discioglie. Lo stesso effetto ha luogo, ma soltanto a caldo coll'acido idroclorico e coi cloruri basici.

Si ottiene lo joduro verde, col far precipitare una soluzione ben neutra ed un poco diluita di protonitrato di mercurio con un joduro alcalino. Ma con questo processo, è assai difficile di evitare la formazione del joduro giallo.

Si può prepararlo col mezzo del protocloruro di mercurio e del joduro di potassio. Si prende un atomo di ciascuno, si stempera nell'acqua bollente e si lascia digerire quest'ultima sino a perfetto raffreddamento; indi si decanta. Lo joduro così preparato è puro, quando il liquore non contiene che del cloruro di potassio. Non si deve cercare di operare a tentone poichè sarebbe difficile di evitare un eccesso di uno dei due agenti, e se vi fosse del protocloruro di troppo, si ritroverebbe nel precipitato; se fosse in eccesso lo joduro di potassio, agirebbe sul joduro verde e separerebbe del mercurio che resterebbe mescolato col joduro verde non alterato.

Si può anche operare coll'acetato di protossido e col joduro di potassio, prendendo un atomo di ciascuno.

Il signor Berthemont consiglia l'uso di un processo assai semplice che consiste nel tritare due atomi di mer-

curio con un atomo di jodo, avendo cura di aggiungere alcune gocce di alcool. L'alcool si evapora e si ottiene del joduro verde purissimo.

Joduro giallo-sesqui-joduro di mercurio.

2249. Questa combinazione confusa spesso col joduro verde ne è stata ben distinta da Roullay. Essa contiene

2 at. mercurio	2531	51,9	1 at. joduro	2054	42
3 at. jodo	2343	48,1	1 at. bi-joduro	2844	58
	4874	100,0		4898	100

Si vede che questo composto può essere considerato come un joduro salino e ne offre realmente tutti i caratteri. Si forma quando si versa del joduro di potassio in una soluzione acida di nitrato di protossido di mercurio. L'eccesso d'acido mette a nudo dello jodo che combinandosi col protojoduro formato, lo trasforma in bi-joduro, od in sesqui-joduro secondo le proporzioni. Laonde quando il sale è neutro, il precipitato è verde; quando è un poco acido, è giallo; quando lo è di più, è rosso; e finalmente quando lo è ancor di più, vi è dello jodo messo a nudo e del joduro rosso che compajono insieme. Quando su questi depositi si versa un eccesso di joduro di potassio, lo jodo si discioglie pel primo, indi il joduro rosso libero, in seguito il joduro rosso contenuto nel sesqui-joduro, ed allora questo passa al verde; finalmente il joduro verde medesimo viene decomposto in bi-joduro ed in mercurio.

Quando si hanno dei miscugli di joduro rosso o di joduro giallo, si toglie il primo coll'alcool che lo discioglie senza toccare il joduro giallo. Si può anche far uso di una soluzione calda di sal marino, ma bisogna operare con precauzione, perchè il composto giallo potrebbe decomporci sotto questa influenza.

Il mezzo il più semplice per prepararlo, consiste nel formare un sesqui-joduro di potassio e nell'adoperarlo per precipitare del protonitrato di mercurio, lasciando un leggero eccesso di quest'ultimo sale ed agitando la sostanza. Si può lavare il precipitato coll'alcool, per essere più sicuro del risultamento.

Joduro rosso. Bi-joduro di mercurio.

2250. Questo composto notabile può ottenersi diretta-

mente col triturare il mercurio con un eccesso di jodo e lavando la massa coll'alcool per estrarre lo jodo non combinato. Ma si prepara meglio per doppia decomposizione col mezzo del joduro di potassio e del sublimato corrosivo. Succedono diversi fenomeni facili a spiegarsi. Quando si versa a poco a poco del joduro di potassio in una soluzione di sublimato, si forma un precipitato rosso che si ridiscioglie coll'agitazione; a motivo che si produce un composto solubile di cloro e di joduro di mercurio. Aggiungendo un poco di più di joduro, si ottiene un precipitato rosso pallido, permanente; anche questo è un composto di cloruro e di joduro, ma più ricco in joduro ed insolubile. Una nuova aggiunta di joduro di potassio produce un precipitato splendente, di color rosso vivo; si è lo joduro rosso puro. Finalmente se si versa ancora del joduro di potassio, il precipitato si ridiscioglie, e si ottiene un jodo idrargirato di potassio.

Per avere lo joduro rosso puro, bisogna dunque adoperare esattamente un atomo di sublimato corrosivo ed un atomo di joduro di potassio, oppure un lieve eccesso di quest'ultimo. Lo joduro rosso contiene

1 at. mercurio	1265,8	44,5
2 at. jodo.	1578,3	55,5
	2844,1	100,0

Questo composto è del più bel rosso. È fassibile e volatile; ma i suoi vapori si condensano in pagliette od in polvere gialla. Questa riprende dopo qualche tempo il suo color rosso. Il più piccolo strofinamento basta per ridonarlo tosto. È probabilissimo che lo stato giallo e lo stato rosso dipendano da qualche fenomeno di isomeria che reclamerebbe un nuovo esame. I vapori del joduro rosso sono acri ed irritanti.

Il joduro rosso è solubile nell'alcool, nell'acido idriodico e nei joduri solubili, nell'acido idroclorico e nei cloruri solubili, e si può ottenerlo con questi solventi, in cristalli più o meno voluminosi. È allora meno alterabile alla luce.

Questo joduro non è sensibilmente solubile nell'acqua. La sua formazione è dunque una reazione atta a far conoscere i sali di deutossido di mercurio, purchè si operi con precauzione.

2251. *Idriodato di joduro di mercurio.* Il bi-joduro di mercurio si discioglie facilmente nell'acido idriodico li-

quido, e dà così origine a diversi composti. L'acido si colorisce in giallo.

A caldo, l'acido discioglie una quantità di joduro di mercurio tale che ne risulta un composto di 1 at. joduro di mercurio e 2 at. acido idriodico; di modo che il liquore saturato dalla potassa fornirebbe del bi-jodhydrargirato di potassio.

Il composto ottenuto a caldo, lascia deporre col raffreddamento una parte del joduro di mercurio che contiene, e se si aggiunge dell'acqua alla sostanza, se ne depone una nuova quantità. Con queste due azioni riunite, l'idrojodato di joduro fatto a caldo si spoglia della metà del suo joduro, e si trasforma in un composto di 1 at. di joduro di mercurio sopra 4 at. di acido idriodico. Questo nuovo idriodato di joduro saturato dalla potassa, fornirebbe l'iodoydrargirato di potassio nentro.

Pare anche che vi sia una combinazione intermedia. Questi idriodati di joduri possono ottenersi allo stato solido coll'evaporazione nel vuoto secco. Cristallizzano in lunghi aghi gialli che l'acqua decompone, mettendo il joduro di mercurio in libertà e che un soggiorno prolungato nel vuoto decompone pure collo sviluppo dell'acido idriodico.

2252. Lo joduro rosso di mercurio può combinarsi coi joduri basici, e produce anche molte combinazioni molto notabili state studiate da Brullay il giovane.

Tri-iodydrargirato di potassio. Si è il sale che si produce quando si fa disciogliere con una soluzione concentrata di joduro di potassio tanto joduro rosso di mercurio quanto ne può prendere. Il liquore ne discioglie tanto e diviene così spesso che al più piccolo raffreddamento si rappiglia in massa rossa colla precipitazione di una parte dell'joduro di mercurio. Il tri-sale non può dunque esistere che a caldo; è di color giallo assai carico; contiene:

1 at. joduro di potassio	19,5
3 at. bi-joduro di mercurio	80,5
	100,0

Bi-iodydrargirato di potassio. Mettendo a freddo, in una soluzione concentrata di joduro di potassio tanto joduro rosso di mercurio quanto può discioglierne, si ottiene un liquore fortemente colorato in giallo, che sottoposto all'evaporazione spontanea in una cassa contenente della calce viva, dà dei cristalli di un bel colore di zolfo. Questi sono

belli aghi, deliquescenti all'aria umida, ma insalterabili all'aria secca. L'alcol, l'etere si disciolgono senza alterazione. Questo sale contiene

1 at. joduro di potassio	25,5
2 at. bi-joduro di mercurio	70,3
6 at. acqua	4,2
	100,0

Iodhydrargirato di potassio. Quando si discioglie il bi-sale in molt'acqua, abbandona la metà del suo joduro di mercurio. Il liquore evaporato lascia indietro una massa gialla contenente

1 at. joduro di potassio	42
1 at. bi-joduro di mercurio	58
	100

2253. Sonvi tre combinazioni analoghe che si preparano nello stesso modo coi joduri di bario, di stronzio, di calcio, di magnesio, di zinco, di ferro, ecc. Accade lo stesso coll'idroclorato di ammoniaca.

Il bi-joduro di mercurio sembra capace di unirsi coi cloruri alcalini; ma la combinazione è efimera. Non esiste che a caldo e si distrugge al raffreddamento, poichè il joduro di mercurio si precipita per intero. Queste reazioni scoperte e studiate a Boullay giovane, che ha creduto di poter considerarle siccome danti origine a combinazioni reali, sono state presentate da Bonsdorff sotto un altro punto di vista. Quest'ultimo non vi vede che un fenomeno di dissoluzione.

Mi sembra che Bonsdorff non abbia tenuto bastante conto del fatto citato da Boullay, che è decisivo nella questione. Il proto joduro di mercurio posto in contatto a caldo colle soluzioni di cloruri alcalini si trasforma in bi-joduro che si discioglie ed in mercurio che si depone. E cosa molto probabile che una reazione così forte sia dovuta ad un semplice fenomeno di soluzione e se si vuole ammettere che la cosa sia così, in qual modo si distinguerà l'atto della soluzione da una vera reazione chimica?

Chechè ne sia, 5 at. di cloruro di potassio in soluzione bollente, disciolgono 1 at. di bi-joduro di mercurio.

Il sublimato corrosivo discioglie abbondantemente a caldo il bi-joduro, e quando il liquore è saturato di quest'ulti-

mo, e lo si lascia raffreddare, si forma un precipitato giallo che contiene 1 at. di joduro sopra 1 at. di cloruro. Questo composto è poco stabile; si trasforma tosto in joduro ed in cloruro che si separano.

L'acido idroclorico discioglie anche e specialmente a caldo, il bi-joduro di mercurio.

Protozolfuro di mercurio.

2254. Vi sono due zolfuri di mercurio. Il protozolfuro non è più permanente del protossido. Si ottiene col triturare a freddo lo zolfo col mercurio umettato. Si forma con sviluppo d'idrogeno zolfurato che proviene dal gas idrogeno che lo zolfo contiene sempre e che esso abbandona quando si combina coi metalli.

Questo zolfuro è nero. Riscaldato od anche esposto alla luce, passa allo stato di deutozolfuro ed abbandona del mercurio metallico.

Per avere il protozolfuro puro, si può decomporre un sale di protossido coll'idrogeno zolfurato. Si produce un precipitato nero, pesante, che è un protozolfuro puro. Ma questo precipitato è poco stabile e si trasforma facilmente in deutozolfuro ed in mercurio metallico.

Il protozolfuro di mercurio preparato col trattare il protocloruro di mercurio coll'acido idrozolforico è di un bel color nero. Riscaldato, si trasforma in mercurio ed in cinabro. Fornisce in oltre delle tracce di gas idrozolforico. Quando si comprime tra due corpi duri, si sviluppano dei globetti di mercurio; si comporta in questo come il protossido.

Questo zolfuro contiene

2 at. mercurio	2531,6	92,64
1 at. zolfo	402,3	7,36
	2933,9	100,00

Deutozolfuro di mercurio. Cinabro.

2255. Il deutozolfuro di mercurio o cinabro è di un bel color rosso. Quando è in polvere fina, prende il nome di vermiglione; è di color rosso vivissimo. In massa è di color violetto carico. È insolubile nell'acqua, infusibile ed indecomponibile col calore. Si volatilizza ad una temperatura vicina al calor rosso. I suoi vapori condensati, formano delle masse composte di aghi esadri. L'arrostitura

li decompone facilmente. Si trasforma coll'infiammarsi in gas zolfoso ed in mercurio metallico.

Viene ridotto da molti corpi, anche dall'idrogeno e dal carbone. Si riduce per via secca, cogli alcali e colle terre alcaline. Non è facilmente intaccabile dagli acidi. L'acido nitrico stesso non lo intacca; ma l'acqua regia lo discioglie benissimo. Corrisponde al deutossido.

Il cinabro contiene

1 at. mercurio	1265,8	86,3
1 at. zolfo	201,1	13,7
	1466,9	100,0

Si prepara direttamente per via secca, riscaldando lo zolfo ed il mercurio ad una temperatura moderata. Si ottiene anche per via umida, quando si riscalda la soluzione di uno zolfuro alcalino collo zolfo e col mercurio.

Il primo di questi processi dà il cinabro propriamente detto; col mezzo del secondo, si prepara il *vermiglione*.

2256. Per procurarsi il cinabro, si adoperava altre volte in Olanda un processo, che Ruikert e Payssé hanno descritto diligentemente. È poco probabile che sianzi fatte notabili modificazioni.

Si prepara da prima dell'*etiope minerale*, col mescolare insieme 150 libbre di zolfo e 1080 libbre di mercurio puro. Si è variato molto sulle dosi dello zolfo e del mercurio, in tempo che non si conosceva la composizione del cinabro. In oggi, si sa che per 150 libbre di zolfo, se ne richiederebbe al più 950 di mercurio. Laonde le dosi adoperate in Olanda erano cattive e peccavano per un notabile eccesso di mercurio.

Si facilita la formazione dell'*etiope* esponendo in seguito questo miscuglio ad un fuoco moderato in una caldaja di ferro piatta e levigata, di un piede di profondità sopra due piedi e mezzo di diametro; la sua forma è quella di una macchina da cioccolate. Bisogna evitare con cura che la temperatura non sia innalzata di troppo. Il mercurio e lo zolfo si combinerebbero allora vivamente, e ne risulterebbe una vera esplosione a cansa della gran massa delle sostanze adoperate. Questo accidente non accade mai perchè vi è molto della temperatura necessaria per facilitare la formazione dell'*etiope* a quella che può determinare questa combinazione viva.

Si macina questo zolfuro di mercurio nero così preparato, onde riempirne facilmente dei piccoli fiaschi di terra, della

pacità di 24 once d'acqua in circa, e si riempiono preventivamente da trenta a quaranta di questi fiaschi per servirsene nella sublimazione.

Questa si fa col mezzo di tre grandi vasi sublimatorj tutti di argilla, e di sabbia purissima; questi vasi debbono essere investiti di luto in modo che prima di servirsene abbiano acquistata la massima siccità. Si dispongono questi vasi sopra tre fornelli muniti di cerchi di ferro e addossati contro una volta elevata e capace di resistere al fuoco. I vasi sublimatorj possono essere di diversa grandezza. I fornelli sono costrutti in modo che la fiamma circoli liberamente e circondi i vasi a due terzi della loro altezza. I vasi sublimatorj sono qualche volta di ghisa; ma si fanno più comunemente ancora di due pezzi, l'uno di terra che forma il fondo del vaso; ed è quello che viene riscaldato. L'altro di ghisa che è intato sul precedente fa l'ufficio di condensatore e riceve il prodotto sublimato. L'orificio di quest'ultimo si ottiene come al solito, col mezzo di una lastra di ghisa.

Quando i vasi sublimatorj sono posti sui loro forni, vi si accende alla sera un fuoco moderato, che si aumenta sino a far arroventare i vasi. Ad Amsterdam si fa uso di torbs. Quando i vasi sono rossi, si versa nel primo un fiasco di etiope, indi nel secondo, in seguito nel terzo; si può poscia versarne due, tre e forse di più alla volta; ciò dipende dalla maggiore o minore infiammazione dello zolfo di mercurio dopo della sua introduzione nei vasi.

La fiamma si innalza qualche volta a quattro ed anche a sei piedi di altezza. Quando è un poco diminuita, si ricopre l'apertura dei vasi con una lastra di ferro di un piede quadrato e di un pollice e mezzo di grossezza che chiuda perfettamente. Il colore della fiamma varia; è di bianco abbagliante al principio della reazione, indi divien verde, violetta, ed in fine azzurra. Allora si chiude il vaso colla sua lastra di ghisa. Questa celere infiammazione, che si ripete ad ogni carica, è dovuta alla combinazione viva del mercurio e dello zolfo, ed all'innalzamento celere di temperatura che ne è la conseguenza. Vi è dunque tutto ad un tratto sviluppo d'idrogeno zolfurato, di zolfo in vapori e di zolfo di mercurio. Questi diversi corpi si abbruciano in contatto dell'aria e producono la suddetta fiamma. L'analisi di questo fenomeno ci spiega il motivo per cui si deve introdurre la sostanza a piccole dosi. Si mette in tal modo in trentaquattro ore nei tre vasi tutta la materia apparecchiata, che ascende per ogni vaso a 360 libbre di mercurio e 50 di zolfo, in tutto 410 libbre.

Una volta che siano introdotte tutte le materie, si mantiene il fuoco ad un giusto grado, e lo si lascia spegnere, quando il tutto è sublimato, ciò che esige 36 ore di lavoro in tutto. Si riconosce se il fuoco è troppo forte o troppo debole dalla fiamma che si innalza, quando si toglie il coperchio di ferro, nel primo caso, la fiamma sorpassa il vaso di alcuni piedi; nell'altro, essa non è visibile o non arriva che a toccare debolmente l'apertura dei vasi. Il grado di fuoco è opportuno se levando via il coperchio si vede apparire vivamente la fiamma, senza però che si innalzi a più di tre o quattro pollici al disotto dell'apertura. Questa fiamma è dovuta semplicemente ai vapori di zolfuro di mercurio che vanno ad abbruciare in contatto dell'aria. Non bisogna confonderla con quella che si produce nel momento del caricare.

In queste ultime trentasei ore, si rimescola ogni quarto d'ora od ogni mezz'ora la massa con un triangolo di ferro per accelerarne la sublimazione. Gli operai eseguono questa operazione con tanta franchezza che si crederbbe che essi vogliano rompere i vasi.

Dopo che il tutto è raffreddato si ritirano i vasi coi cerchi di ferro, che impediscono che non si fendano, ed indi si rompono. Si trova in ogni vaso circa 380 libbre di cinabro sublimato. Paisse stima che la perdita sia di circa il 10 per 100, ciò che corrisponde all'eccesso di mercurio adoperato nelle dosi usate in Olanda. Si potrebbe al certo diminuire od anche annullare questa perdita aumentando la quantità dello zolfo, ma bisognerebbe evitare la presenza di un eccesso di zolfo che altera la bellezza del colore.

Non si attacca dello zolfuro di mercurio sublimato alle lastre di ferro, poichè si levano via continuamente, eccetto che verso la fine dell'operazione, nella quale epoca non si toccano più i vasi. Queste lastre non soffrono il più piccolo deterioramento.

Si possono adoperare dei vasi più piccoli. Vi sono delle fabbriche nelle quali non si producono che cento libbre di cinabro per vaso.

Il pane di cinabro ottenuto presenta tanti strati quanti sono le cariche fatte. Si può quindi vedere che i pani del commercio che offrono d'ordinario tre strati, procedono da sublimazioni in cui si è introdotta la materia in tre cariche principali, ciascuna di esse formata di diverse cariche parziali.

Qualche volta si aggiunge all'etiope minerale 5 per 100 di piombo al principio della sua triturazione. Questa ag-

giunta ha per oggetto evidentemente di impossessarsi di una parte dello zolfo che si adopera allora in eccesso. Questa aggiunta pare poco necessaria. Ciò non ostante, bisognerebbe rendersi conto de'suoi effetti con saggi ben diretti prima di pronunciare.

Quando si è ottenuto il cinabro sublimato, si macina con acqua nei mulini per molto tempo. Bisogna adoperare dell'acqua pura per es. dell'acqua piovana. Si separa in seguito per decantazione dei vermiglioni di diversa qualità. Non se ne ottiene meno di 24 gradazioni.

Il vermiglione vien posto in commercio entro sacchi di pelle.

Quantunque si prolunghi e si ripeta anche più volte la macinatura del vermiglione così preparato, non si giunge però mai a darvi lo splendore del vermiglione della china. Si è preteso che si potrebbe giungere all'intento bagnandolo coll'acido nitrico e lavandolo in seguito. Si è fatto uso allo stesso scopo dell'urina ed anche dell'acqua pura. Sembra che umettando semplicemente il vermiglione e lasciandolo a lungo esposto all'influenza dell'acqua, il suo colore si avvivi da sè stesso.

Tutti questi mezzi e molti altri stati sperimentati invano, non hanno servito che a dimostrare che vi è una differenza radicale tra i processi adoperati nella China e quelli che precedono e che sono i soli conosciuti in Europa da lungo tempo. Da qualche anno, si è trovato il mezzo di fabbricare del vermiglione per via umida che non la cede per nullo ai più bei prodotti della China. Questa è un'industria ora naturalizzata in Francia.

2257. Kirchoff ha indicato pel primo, un processo capace di dare origine al cinabro per via umida. Sembra incontrastabile che il vermiglione della China sia ottenuto con un mezzo analogo al suo. Il signor Brunner ha sottoposto ultimamente la preparazione del vermiglione col processo di Kirchoff ad una serie di esperienze interessanti.

Il vermiglione si ottiene col far resgire in dosi convenienti il mercurio, la potassa, lo zolfo e l'acqua. Si tritura al principio a freddo lo zolfo col mercurio per formare un etiope minerale. Piccole qualità esigono almeno tre ore di triturazione; per alcune libbre di sostanza, non richiedesi meno di un giorno intero. Quando la massa è divenuta omogenea, vi si aggiunge la soluzione di potassa, continuando sempre la triturazione. Si riscalda questo miscuglio entro vasi di ferro. Si rimescola al principio costantemente, indi soltanto di tempo in tempo. Bisogna mantenere la temperatura a 55.° per quanto è possibile,

ed aggiungere dell'acqua a misura che se ne perde colla evaporazione, affine di mantenere costantemente la stessa quantità di liquido.

Dopo alcune ore il miscuglio che era nero incomincia ad acquistare una tinta bruna rossastra; bisogna allora usare le maggiori precauzioni e ricondurre la temperatura a 45.° Se il liquido acquistasse una consistenza gelatinosa, si dovrebbe aggiungervi dell'acqua. Il miscuglio di zolfo e di mercurio deve sempre conservare una forma polverosa nel liquido. Il colore acquista una tinta rossa più o meno viva, e questo effetto si manifesta qualche volta con una sorprendente celerità. Quando piace il tono a cui è giunto, si leva il vaso dal fuoco, e si mantiene per alcune ore ad un calor dolce.

Finalmente si lava il vermiglione per decantazione e se ne separano in tal modo le parti di mercurio metallico che potrebbero trovarvisi mescolate. Se si vuole avere un bel vermiglione, il mercurio, la potassa e lo zolfo debbono essere purissimi.

Le proporzioni di vermiglione ottenute variano colle dosi delle sostanze. Kirchoff ha fatti alcuni saggi a questo riguardo, ma i risultamenti seguenti osservati dal signor Brunner sono assai più completi. Ha sempre adoperato 300 parti di mercurio e 400 o 450 parti di acqua.

Zolfo	Potassa	Vermiglione ottenuto
114	75	330
115	75	331
120	120	321
150	152	282,5
120	180	245
100	180	244
60	180	142

Le prime proporzioni sono dunque le migliori; le ultime che sono quelle di Kirchoff, sono le meno buone, poichè in fatti si produce allora uno zolfuro doppio di potassio e di mercurio poco noto.

La teoria di questa preparazione non è chiara. Si può supporre che si formi uno zolfuro di potassio e di mercurio che si distruggerebbe alla lunga a misura che l'ossigeno dell'aria agirebbe sopra lo zolfuro di potassio stesso. È possibile che si produca dell'ipozolfito di mercurio, che sotto la stessa influenza si trasformerebbe in zolfuro di mercurio ed in zolfato di potassa. Ecco del resto le reazioni che possono dare del vermiglione.

Lo zolfuro di potassa ed il mercurio ne forniscono ma non è bello. L'ossido rosso di mercurio, il calomelano il turbiti minerale, il mercurio solubile di Hahnemann trattato collo zolfuro di potassio o coll'idrozolfato di amoniaca, ne forniscono tutti egualmente bene.

Il cinabro o pìnttosto il vermiglione del commercio è spesso falsificato dal minio, dal colcotar, dal mattone pesto; dal sangue di drago, e dal realgar o zolfuro d'arsenico. La presenza delle tre prime sostanze si riconosce colla distillazione. Ciò non ostante il minio reagisce sopra lo zolfuro di mercurio e ne decompone una parte. Rimane adunque allora dello zolfuro di piombo. Il sangue di drago essendo solubile nell'alcool, si può separarlo col far bollire il cinabro coll'alcool. Il realgar è più difficile a riconoscersi. Si assicura della sua presenza dall'odor del vapore che si sviluppa arrostando il cinabro. Per dosarlo; bisogna trattare il miscuglio nel crociuolo col carbonato di soda e con un eccesso di nitro. Il mercurio si sviluppa; lo zolfo è convertito in zolfato e l'arsenico in arseniato. Si discioglie il residuo nell'acqua, si rende acida coll'acido idroclorico e se ne precipita l'arsenico col mezzo di una corrente di idrogeno zolfurato.

2258. Lo zolfuro di mercurio è la sola specie minerale fornita da questo metallo che sia di qualche importanza. Le altre si trovano sempre in piccole quantità e nelle stesse giaciture. Non trovasi questo minerale nei terreni primitivi che in piccole quantità e di rado. Le miniere in attività sono tutte nei terreni secondarii, vale a dire nello schisto bituminoso, nel calcare compatto ed anche nei terreni argillosi.

Lo zolfuro di mercurio è spesso cristallizzato in prismi esaedri di un bel color rosso. Incontrasi anche in masse amorfe, in masse fibrose od in polvere fina, tappezzante le cavità delle rocce che gli servono di matrice. Spesse volte è anche disseminato entro masse bituminose od argillose come ad Idria. Il mercurio zolfurato contiene dell'allumina, del rame piritoso e della pirite di ferro. Questo minerale è facile ad analizzarsi; si distilla in vasi chiusi e si raccolgano i prodotti volatili; si ottiene in tal modo del mercurio dello zolfuro di mercurio. Non rimane nella storta che il rame, il ferro unito allo zolfo e l'allumina. Si prende un'altra parte della sostanza, che si tratta coll'acqua regia. Si diluisce in seguito con acqua e si dosa lo zolfo allo stato di acido zolfurico. Il residuo insolubile contiene l'argilla, il carbone procedente dallo schisto bituminoso e dello zolfo che si dosa col far detonare la massa con un ec-

cesso di nitro per trasformare questo zolfo in zolfato di potassa. La soluzione nell'acqua regia contiene il rame, il ferro ed il mercurio, che si separano indi coi mezzi che verranno indicati in seguito.

2259. *Clorozolfuro di mercurio.* Quando si fa passare una corrente d'acido idrozolfurico in una soluzione di sublimato corrosivo, si forma al principio un precipitato bianco. Prolungando l'azione diviene nero, e consta allora di bizzolfuro di mercurio. Il signor Guibourt ed il signor Rosa hanno esaminato il precipitato bianco, e lo considerano come una combinazione di mercurio, di cloro e di zolfo, vale a dire come un cloro-zolfuro di mercurio.

Il precipitato bianco ottenuto col percloruro di mercurio in eccesso, è formato di

3 at. mercurio	81,80	oppura	1 at. bichloruro
2 at. cloro	9,53		2 at. bizzolfuro
2 at. zolfo	8,67		
100,00			

Questo composto, preparato col far passare dell'acido idrozolfurico in una soluzione di percloruro di mercurio, rimane per molto tempo in sospensione, e forma un emulsione che non si può filtrare che difficilmente. Si può ottenerla direttamente col far bollire dello zolfuro nero di mercurio ancora umido con un eccesso di percloruro di mercurio. In poco tempo la combinazione ha luogo. L'affinità dello zolfuro pel cloro è così grande, che col far bollire un eccesso di zolfuro di mercurio con una soluzione debole di sublimato corrosivo, non resta cosa alcuna nel liquore.

Questo ossicloruro può esser essiccato senza alterazione; esposto all'azione del calore, si decompone, e fornisce un sublimato di percloruro di mercurio. Lo zolfuro di mercurio si volatilizza un poco più tardi. Questo composto è insolubile negli acidi, anche concentrati; ma viene intaccato vivamente dall'acqua regia. Il cloro lo trasforma in cloruro di zolfo ed in percloruro di mercurio. Gli alcali lo rendono a poco a poco nero, anche quando sono carbonati; si forma un cloruro alcalino e del deutossido di mercurio che rimane misto collo zolfuro.

Bromozolfuro di mercurio. È di un bianco un poco giallastro; il calore lo decompone in bromuro di mercurio che si sublima dopo. È composto di 1 at. di dibromuro e di 2 at. di zolfuro di mercurio.

Iodozolfuro di mercurio. Il bi-joduro di mercurio trattato coll'acido idrozolfurico dà un composto analogo. Si ottiene un precipitato giallo, che rimane in sospensione, e si lascia separare facilmente dal joduro in eccesso. Il calore lo decompone in joduro rosso ed in zolfuro di mercurio.

Fluozolfuro di mercurio. Il perfluoruro di mercurio si comporta nella stessa maniera coll'acido idrozolfurico. Trattando con quest'acido una soluzione di perossido di mercurio nell'acido idrofluorico, si ottiene un precipitato bianco che si distingue essenzialmente dai composti analoghi che si sono descritti, perchè viene decomposto dall'acqua bollente, rimane dello zolfuro nero di mercurio, e l'acqua discioglie del perfluoruro di mercurio che si decompone parzialmente nel disciogliersi. L'acido zolfurico concentrato ne sviluppa dell'acido idrofluorico col mezzo del calore. Contiene un atomo di bifluoruro sopra 2 at. di zolfuro di mercurio.

Seleniuro di mercurio.

2260. I seleniuri sono analoghi ai zolfuri. Il selenio ed il mercurio si combinano facilmente. Il dentoseleniuro è metallico, bianco d'argento; si sublima facilmente e si condensa in dendriti bianche.

Il mercurio seleniurato incontrasi nella natura; è raro e misto col piombo seleniurato.

Fosfuro di mercurio.

2261. Il mercurio ed il fosforo non possono unirsi direttamente, ma il fosfuro agisce sul perossido di mercurio coll'intermezzo dell'acqua e col sussidio del calore. Si produce un fosfato ed un fosfuro. Questo forma una massa tenace, nera, che si può tagliare col coltello. È fusibilissimo e si decompone col calore, in fosfuro ed in mercurio.

La storia del fosfuro di mercurio lascia, come si vede, molto a desiderare. Quale è il prodotto delle reazioni dell'idrogeno fosfurato sul bi-cloruro di mercurio? Questo prodotto, che è di color ranciato, non può essere che un fosfuro al massimo; ma le sue proprietà meriterebbero un attento esame, poichè prende origine in molte occasioni. D'altronde, si produrrebbero diversi fosfuri con reazioni analoghe.

Arseniuro di mercurio.

2262. L'arseniuro di mercurio è ancora men noto del fosforo. Si sa che l'arsenico viene disciolto dal mercurio e che ne risulta una specie di amalgama grigia. Ma si otterrebbero senza dubbio altri risulamenti se si procedesse colla reazione dell'idrogeno arsenicato e dei cloruri di mercurio.

Idruri ammoniacali di mercurio.

2263. La formazione di questi composti merita un'attenzione particolare a causa delle notabili conseguenze che si ha il diritto di ricavarne. Nell'epoca in cui Davy stabiliva che la potassa e la soda erano semplici ossidi decomponibili dalla pila, Berzelius e Pontin pensando che potrebbe essere lo stesso dell'ammoniaca, sottoposero dei sali ammoniacali all'azione della pila avendo cura di porre del mercurio al polo negativo di quest'ultima. Col fatto, la loro supposizione si trovò quasi confermata, poichè ottennero un prodotto solido o butirroso, cristallizzabile, dotato di splendor metallico al più alto grado e assai più voluminoso del mercurio adoperato. Questo prodotto offriva dunque tutti i caratteri di una amalgama; ma si sono fatti inutili sforzi per separare il preteso metallo dell'ammoniaca, che Berzelius indica col nome di *ammonium*. Tutti i processi che si adoperano per isolare l'ammonium, forniscono dell'idrogeno e dell'ammoniaca semplicemente. Ciò non ostante l'analogia di proprietà tra questo prodotto ed un'amalgama ordinaria è tale che le ipotesi le più ardite vi trovano un seduciente appoggio. Quelle che sono state fatte sulla sua natura possono essere ridotte a quattro.

Gay-Lussac e Thenard lo considerano come un composto di mercurio, d'idrogeno e d'ammoniaca. Questa è l'espressione del fatto senza ipotesi, poichè questi sono gli elementi nei quali si trasforma.

Si può ammettere che è formato di azoturo e d'idruro di mercurio. Siccome la proporzione d'azoto e d'idrogeno è debolissima, così si vedrà facilmente che il composto può avere lo splendor metallico, ed altre proprietà delle leghe, quando si abbia presente che le ghise, gli acciai che trovansi nello stesso caso contengono assai più carbonio e silicio; e quando si abbia presente in ispecie che l'azoturo di ferro e quello di rame che possono contenere 8 o 10 centesimi d'azoto, possiedono ciò non ostante lo

splendor metallico. Io confesso, in quanto a me, che le esperienze del signor Despretz sopra gli azoturi metallici ed il confronto coi carburi ed i silicuri di ferro che, altre volte, non si erano offerti al mio spirito, cangiano ora molto la mia maniera di vedere su questi composti, togliendovi ciò che la loro natura e la loro apparenza metallica potevano offrire di straordinario.

Il signor Ampère considera queste amalgame come vere leghe, ma secondo lui si è l'idrogeno e l'ammoniaca che combinandosi, producono un metallo. Questa ipotesi sarebbe quella a cui si sarebbe condotti dalla teorica flogistica.

Berzelius in fine inclina per un'altra opinione dedotta logicamente da ciò che ha luogo nella decomposizione degli ossidi, colla pila. Qui l'acqua si decompone, il suo idrogeno riduce l'ossido, ed il metallo si raccoglie al polo negativo. L'acqua pure si decomporrebbe, il suo idrogeno ridurrebbe l'azoto, che sarebbe allora un vero ossido metallico, ed il radicale dell'azoto si unirebbe col mercurio e coll'idrogeno per formare l'amalgama. La differenza essenziale consiste dunque in ciò che l'ammonium di Berzelius sarebbe un metallo composto, conformemente alle viste della teorica flogistica, del radicale dell'azoto e di idrogeno.

Siccome tutte queste ipotesi si accordano coi pochi fatti che si hanno su questi idruri, così si può scegliere; ma sarebbe molto importante di sottoporre questi corpi ad un esame più approfondato.

L'idruro ammoniacale di mercurio si ottiene col mettere del mercurio in una capsula di vetro, ricoprendolo con una soluzione di ammoniaca ed immergendo il polo negativo di una buona pila nel mercurio. Questa ben presto si gonfia, si inspessisce come il burro, diviene di color bianco d'argento e queste modificazioni non si formano che quando ha aumentato cinque o sei volte di volume. Questa sostanza raffreddata a zero, cristallizza in cubi voluminosi. Abbandonata a se stessa, si distrugge rapidamente e si trasforma in mercurio, ammoniaca ed idrogeno. Questi due ultimi corpi formano appena 0,0007 del peso del mercurio. Gay Lussac e Thenard ne hanno ricavato sopra un volume di mercurio liquido, 3,47 d'idrogeno 4,22 d'ammoniaca gassosa. Questa determinazione differisce dalla seguente per rapporto ai due gas.

Devy, ricercando di procurarsi un idruro ammoniacale senza il sussidio della pila, pensò che bastasse di far entrare in lega col mercurio un metallo capace di decomp-

porre l'acqua. Fece dunque un'amalgama di potassio e la pose in una capsula di sale ammoniaco umettata. Si può in tal modo metterla in una soluzione satura di sale ammoniaco. L'amalgama si gonfia ben tosto ed aumenta spesso di venti o trenta volte il suo volume primitivo.

L'aumento è assai più considerevole ancora, quando si combinano i due processi, vale a dire, quando si immerge il polo negativo di una buona pila nell'amalgama di potassio posta in relazione con una soluzione di sale ammoniaco. L'amalgama acquista allora un volume che è almeno cento volte maggiore del volume primitivo.

Si ottiene in tal modo una sostanza splendente densa, di una densità così debole, che è più leggera dell'acqua quando è ben preparata, più stabile della precedente, ma suscettiva di decomorsi sotto l'influenza dell'acqua, dell'aria, degli acidi, del mercurio ed anche colla semplice agitazione. Può conservarsi per qualche tempo sotto la nafta. Si trasforma sempre in ammoniaca, idrogeno e mercurio. Gay-Lussac e Thenard hanno veduto che l'ammoniaca e l'idrogeno se ne separavano nel rapporto di 14 : 10. In quanto alla loro quantità assoluta, essa deve variare singolarmente, secondo che il composto è più o meno ben preparato. Non si è punto esaminata la combinazione saturata, quella che si forma pel doppio concorso della pila e del potassio. Il suo studio potrebbe gettare nuova luce sopra queste combinazioni bizzarre.

Ammoniuro di mercurio.

2264. L'ammoniuro di mercurio o mercurio fulminante si ottiene col fare digerire dell'ammoniaca sul deutossido di mercurio idrato. Questo imbianchisce e si forma un ammoniuro di mercurio insolubile nell'acqua. Secondo il signor Guibourt, l'ammoniaca contiene in questa combinazione l'idrogeno necessario per formare dell'acqua coll'ossigeno dell'ossido di mercurio. Questo ammoniuro detona facilmente colla percossa, perde questa proprietà alla lunga. Riscaldato celeremente, decrepita. Riscaldato assai dolcemente, si decompone senza detonazione. Lo stesso composto si ottiene col versare dell'ammoniaca nel sublimato corrosivo, ed. aggiungendo indi della potassa caustica in eccesso.

L'ammoniuro di mercurio lascia sviluppare molta ammoniaca quando la si espone all'azione del calore. Un'altra porzione dell'alcali si decompone e dà origine a dell'acqua, 100 parti di perossido di mercurio forniscono 114,7 d'ammoniuro di mercurio.

Amalgame.

2265. Le amalgame vengono decomposte dal calore; diverse sono fusibili alla temperatura ordinaria. Sono più o meno solubili nel mercurio. Quando il mercurio è deturpato da queste amalgame di metallo, fa la coda, vale a dire, non può più raccogliersi in globetti rotondi. Quando si fa cadere in pioggia sopra un corpo liscio, le gocciollette acquistano allora la forma di lagrime; esse hanno una coda e sono allungate. Molte di queste amalgame possono cristallizzarsi. Alcune di esse sono notabilmente fusibili. Il mercurio può assorbire molto bismuto, senza cessare di essere liquido, e può in seguito discioglierne molto piombo senza perdere la sua liquidità.

Ecco alcune osservazioni del signor Kupper sulla densità dell'amalgama di piombo. Esse sono fatte a 17.° Il mercurio ed il piombo avevano per densità rispettive 135,569 e 11,330. I risultamenti sono ricondotti al vuoto.

	Densità osservata.	Id. calcolata.	Rapporto.
1 vol. piombo, 4 vol. mercurio	13,158	13,112	1,0035
1 vol. piombo, 3 vol. mercurio	13,040	13,000	1,0030
1 vol. piombo, 2 vol. mercurio	12,865	12,815	1,0039

L'amalgama in generale si contrae dunque e la minore contrazione od almeno una delle minori sembra trovarsi presso la lega formata di un volume di piombo sopra tre volumi di mercurio. Ma è assai difficile di credere che si possa prendere un'idea precisa di questi fenomeni col mezzo di tre osservazioni soltanto, ed io sono disposto a credere che studiando l'intervallo che separa il secondo ed il terzo termine, si troverebbero dei risultamenti interessanti.

Ecco alcuni risultamenti dello stesso fisico sulla amalgama di stagno; la densità dello stagno essendo rappresentata da 7,291, quella di mercurio da 13,5569; le osservazioni essendo fatte a 17.° ed i risultamenti ridotti al vuoto.

	Densità osservata.	Id. calcolata.	Rapporto.
3 at. stagno 1 at. mercurio	8,822	8,763	1,0066
2 at. stagno 1 at. mercurio	9,318	9,266	1,0057
1 at. stagno 1 at. mercurio	10,345	10,295	1,0048
1 vol. stagno 1 vol. mercurio	10,473	10,424	1,0047
1 at. stagno 2 at. mercurio	11,382	11,348	1,0029
1 vol. stagno 2 vol. mercurio	11,465	11,468	1,0000
1 vol. stagno 3 vol. mercurio	12,026	11,990	1,0029

Il mercurio e lo stagno soffrono dunque in generale una contrazione considerevole coll'amalgamarsi. Ne spiace che queste esperienze non siano state dirette in modo da far conoscere il punto in cui la contrazione è al suo massimo. In quanto alla circostanza che presenta la lega formata da un volume di stagno sopra due volumi di mercurio, io credo che questo accidente cangerebbe d'aspetto, se la serie, a cui appartengono i tre ultimi termini, fosse nota per un maggior numero di fatti.

Sali di mercurio.

2266. Nulla evvi di più facile a caratterizzarsi dei sali di mercurio. Posti in contatto con una lastra di rame formano un deposito di mercurio metallico sulla superficie della lastra di rame adoperata. Quelli che sono insolubili nell'acqua possono disciogliersi nell'acido nitrico, ed il liquore saggiato col rame dà allora la reazione del mercurio.

Quando si fa bollire un sale di mercurio col protocloruro di stagno, e coll'acido idroclorico, viene sempre decomposto. Il mercurio diviene libero e si depono in globetti distinti.

È facile d'altronde di distinguere i sali di protossido ed i sali di deutossido.

I sali di mercurio a base di deutossido sono unnumerosi; vi sono dei sotto sali, dei sali neutri e dei sopra sali, ed inoltre vi sono dei sali doppj ammoniacali. I sali solubili sono scolorati, quelli che sono insolubili sono scolorati o colorati in giallo chiaro. Tutti si sublimano ad una temperatura poco elevata, o vengono decomposti dal calore. Gli alcali fissi vi formano un precipitato giallo che è un idrato di deutossido. L'ammoniaca li precipita in bianco. Il protocloruro di stagno in eccesso ne precipita il mercurio metallico. Le soluzioni di mercurio precipitano in nero coll'idrogeno zolfurato in eccesso; gli idrozolfati li precipitano pure in nero, quando sono in eccesso. I cianoferruri precipitano in bianco. I cloruri alcalini non precipitano i sali di deutossido.

L'ioduro di potassio li precipita in rosso splendido. Questo precipitato è solubile in un eccesso di ioduro di potassio.

I sali di mercurio a base di protossido hanno ad un di presso gli stessi caratteri fisici dei sali di deutossido. Gli alcali fissi li decompongono e ne precipitano dell'idrato di protossido che è nero. L'ammoniaca li precipita del

pari in nero; non è del protossido, ma bensì un composto noto sotto il nome di mercurio solubile di Hahnemann che si precipita. L'idrogeno zolfurato, gli idrozolfati vi formano dei precipitati neri che sono un protozolfuro di mercurio assai diviso. L'acido idroclorico, i cloruri alcalini vi formano un precipitato bianco, insolubile nell'ammoniaca e che passa al nero quando è posto in contatto con questo reattivo; si è un protocloruro di mercurio. Lo ioduro di potassio vi forma un precipitato verdastro o giallo che si decompone sotto l'influenza di un eccesso di ioduro di potassio, in una polvere grigia che è del mercurio assai diviso, ed un ioduro rosso di mercurio che si discioglie nel ioduro di potassio. Il cromato di potassa si precipita in rosso; si è del cromato di protossido che si forma la cui tinta è bellissima, quando si abbia cura di mantenere i liquori acidi.

Le soluzioni di mercurio i cui ossiacidi si comportano coll'acido idrozolfurico come le combinazioni del mercurio col cloro, il bromo e lo jodo. I precipitati bianchi che si ottengono sono formati di zolfuro di mercurio e del sale di mercurio adoperato.

Zolfati di mercurio.

2267. Sonvi diversi zolfati di mercurio. Il mercurio trattato coll'acido zolfurico diluito col suo peso d'acqua, forma un protozolfato poco solubile nell'acqua.

Se si riscalda il mercurio con un eccesso di acido concentrato e bollente, si forma al contrario del deutozolfato solubile nell'acqua, ma decomponibile coll'acqua fredda in sotto-zolfato poco colorato; l'acqua bollente vi forma un precipitato giallo, che si considera come un sotto-zolfato e che viene chiamato turbitum minerale.

Il deuto-zolfato riscaldato coll'acqua e col mercurio si cangia in protozolfato; il deuto-zolfato forma coll'ammoniaca uno zolfato doppio.

Protonitrato di mercurio.

2268. Il proto-nitrato di mercurio può cristallizzarsi; si ottiene col trattare il mercurio in eccesso coll'acido nitrico. Questo nitrato si cristallizza quando venga trattato coll'acqua fredda, e si precipita un sotto-nitrato, e rimane in soluzione del nitrato acido di mercurio. Questo sotto-nitrato è bianco. Il nitrato di protossido di mercurio è poco permanente; si converte facilmente, se non per intero, almeno in parte in nitrato di deutoossido.

Si fa uso del proto-nitrato di mercurio per dosare l'acido idroclorico od il cloro dei cloruri solubili che vengono precipitati da questo reattivo. Si forma del proto cloruro di mercurio affatto insolubile.

Il nitrato neutro contiene

1 at. protossido di mercurio	2631,6	74,54
1 at. acido nitrico	677,0	19,09
4 at. acqua	225,0	6,37
	3533,6	100,00

Nitrato sesqui-basico di protossido di mercurio. Si ottiene dalla stessa dissoluzione come il nitrato neutro, purché siasi usata la precauzione di mantenervi un eccesso di mercurio.

È formato di:

3 at. protossido di mercurio	7894,8	82,40
2 at. acido nitrico	1354,0	14,08
6 at. acqua	337,5	3,52
	9586,3	100,00

Donovan ammette due altre combinazioni basiche; ottiene la prima col trattare il nitrato neutro coll'acqua fredda, e la seconda col trattarlo coll'acqua bollente. Ma siccome si può ottenere, mediante lunghe lavature con acqua calda, del protossido puro, così è evidente che queste polveri diversamente preparate sieno miscugli di combinazioni basiche, e non composti definiti.

Mercurio solubile di Hahnemann. Con questo nome i farmacisti indicano il precipitato che si forma quando si versa dell'ammoniaca in una soluzione di nitrato di protossido di mercurio. Si produce un deposito grigio, che non è altro che un sale doppio.

Il miglior mezzo di preparare questo sale si è di prendere il nitrato di protossido di mercurio puro, di scioglierlo nell'acqua acidulata con acido nitrico, e di aggiungervi una soluzione molto diluita di ammoniaca; si forma un precipitato di color grigio nero.

Se si aggiunge maggior quantità di ammoniaca che non si richiede per formare questo sale doppio, il precipitato è cangiato in una polvere grigia pesantissima, che contiene molto mercurio ed un poco di perossido. Il liquore contiene un sotto sale di perossido e d'ammoniaca disciolto

dall' ammoniaca in eccesso. Questi fenomeni sono dovuti all' azione dell' ammoniaca che tende a mettere il protossido in libertà; alla instabilità di quest' ultimo che tende a trasformarsi in perossido ed in mercurio, ed in fine alla solubilità del sotto nitrato di perossido e d'ammoniaca nell' ammoniaca.

Mitscherlich il giovane ha trovato per la composizione di questo sale.

3 at. perossido di mercurio	88,95
4 at. ammoniaca	2,46
1 at. acido nitrico	7,32
	98,73

Composizione che può rappresentarsi con 1 atomo di nitrato di ammoniaca e 3 atomi di protossido di mercurio.

Secondo Soubeiran, la produzione del mercurio solubile d' Hahnemann offre dei fenomeni diversi. Quando si versa goccia a goccia dell' ammoniaca nel proto-nitrato di mercurio, si ottiene un precipitato grigio nero che consta di sotto-nitrato di protossido; ma tosto che il liquore contiene del nitrato di ammoniaca, il precipitato passa al bianco e consta allora di sotto-nitrato ammoniaco-mercuriale. In modo che il mercurio solubile contiene un miscuglio variabile di questi due sali, poichè la loro proporzione è subordinata alla acidità del liquore. Isolando il sale ammoniacale dal sotto-nitrato, si trova pel composto del primo

4 at. protossido di mercurio	92,2
4 at. ammoniaca	1,9
1 at. acido nitrico	5,9
	100,0

Vale a dire un atomo di nitrato d'ammoniaca e 4 atomi di protossido.

Questo risulamento è assai più verisimile di quello di Mitscherlich, poichè dà la composizione di un nitrato quintibasico, stato di saturazione al quale il sotto nitrato tende a passare.

Deuto-nitrato di mercurio.

2269. Il deuto-nitrato di mercurio ha delle proprietà corrispondenti a quelle del protonitrato. Evaporato, si cristallizza; ma i cristalli che forma sono un sotto-nitrato.

Si prepara trattando il mercurio con un eccesso di acido nitrico; coll' ammoniaca dà un sale bianco grigiastro come il perossido; riscaldato quasi a rosso, si decompone in acido nitroso ed in ossigeno, e rimane dell'ossido rosso di mercurio.

Trattato coll'acqua, dà un sale acido solubile ed un sale basico insolubile; ma con numerose lavature coll'acqua bollente, il sale insolubile perde tutto il suo acido. La potassa ne precipita dell'idrato di perossido in polvere gialla, e l'ammoniaca vi forma un precipitato bianco. I cristalli di questo nitrato, triturati col sal marino e coll'acqua, danno una polvere rossa insolubile, e l'acqua tiene in soluzione del percloruro. Risulta da questa esperienza che i cristalli constano di un sale basico.

Mescolando il percloruro di mercurio col nitrato d'argento, si ottiene un nitrato neutro che non si può far cristallizzare.

Il nitrato di perossido di mercurio neutro conterrebbe;

1 at. perossido di mercurio	1365,8	66,85
1 at. acido nitrico	677,0	33,15
	2042,8	100,00

Il nitrato di perossido che si può ottenere cristallizzato contiene

2 at. perossido	2731,6	75,9
1 at. acido	677,0	18,9
4 at. acqua	225,0	5,2
	3633,6	100,0

Quando si fa passare una corrente d'idrogeno solforato in una soluzione di nitrato di perossido di mercurio, si forma un precipitato bianco grigio che passerebbe al nero se il gas venisse adoprato in eccesso. Questo precipitato si altera con lavature numerose e passa al giallo. Il calore lo decompone; si ottiene del mercurio, poco zolfuro di mercurio, dei vapori nitrosi e dell'acido zolforico. L'acido zolforico concentrato non ha azione su di esso, nemmeno col mezzo dell'abolizione. Gli alcali lo rendono giallo a freddo, indi a poco a poco nero; a caldo diviene nero istantaneamente. Contiene

2 at. bisolfuro di mercurio	58,95
1 at. nitrato di perossido di mercurio	41,05
	100,00

Questa combinazione è notabile per ciò che contiene del nitrato neutro ed anidro di perossido di mercurio, che non si è potuto ottenere allo stato isolato.

Sotto nitrato di perossido di mercurio e d' ammoniaca.

Si ottiene col precipitare il nitrato di perossido di mercurio coll'ammoniaca. Mitscherlich il giovane ha analizzato questo sale ed ha ritrovato la composizione seguente:

3 at. perossido di mercurio	81,53
8 at. ammoniaca	4,68
3 at. acido nitrico	14,33
	100,54

Composizione che può essere rappresentata da 2 atomi di nitrato d' ammoniaca e da 3 at. di perossido di mercurio.

Sonbeiran, che ha pure fatto l' analisi di questo sale, trova che questo è un nitrato quinti-basico formato di

4 at. perossido di mercurio	86
1 at. nitrato di ammoniaca	14
	100

Questo risultamento è assai più probabile del precedente.

Se col precipitare il nitrato di perossido di mercurio, si mette un eccesso di ammoniaca, una parte del precipitato bianco si ridiscioglie e qualche tempo dopo si depongono dei piccoli cristalli. La solubilità del precipitato è molto aumentata da un miscuglio d' ammoniaca e di nitrato di ammoniaca. Colla evaporazione dell' ammoniaca, si depongono dei cristalli di color giallastro, che sono pochissimo solubili, e non si lasciano decomporre che da pochissimi corpi. L' acido nitrico non ne discioglie che una piccola quantità; l' acido zolfurico e la maggior parte degli alcali non li intaccano. La barite non li decompone che in parte e molto difficilmente. L' acido idroclorico ed il zolfuro di barite li decompongono al contrario assai facilmente. Sono composti di

2 at. perossido di mercurio	75,22
4 at. ammoniaca	5,80
1 at. acido nitrico	18,12
	99,14

o di 1 at. di nitrato d'ammoniacca e di 2 di perossido.

Cromato di protossido di mercurio.

2770. Il cromato di protossido di mercurio si ottiene per doppia decomposizione col mezzo del cromato di potassa e del protonitrato di mercurio. Il precipitato è rosso ranciato, bellissimo quando la soluzione è acida, ma allora rimane del cromato di mercurio in soluzione. È insolubile nell'acqua e solubile negli acidi. Il cromato di protossido di mercurio si prepara per ottenere l'ossido di cromo puro. Perché si decompone facilmente al fuoco in mercurio ossigeno e protossido di cromo.

ANALISI DELLE SOSTANZE MERCURIFERE.

2271. La proprietà che ha il mercurio di sublimarsi facilmente, e di formare dei composti molto riducibili, rende facile il farlo colla sublimazione. Si condensa in polvere grigia, che si riunisce tosto in globetti e prende l'aspetto metallico; si dosa anche qualche volta per via umida precipitandolo coi metalli; ma si formano spesso delle amalgame, se non è col ferro. La presenza del mercurio in un composto si riconosce facilmente. Si riscalda a rosso la materia sola o mista col suo peso di ferro in limatura, ed il mercurio si vaporizza sempre allo stato metallico. Se si ricevono i vapori sopra una lastra d'oro, si amalgama, specialmente riscaldando leggermente la lastra, che prende in tal modo un color bianco per poco che si sia condensato del mercurio alla sua superficie.

Attualmente si dosa quasi sempre il mercurio allo stato metallico col processo di Zamboni, mettendo a profitto la reazione che il protocloruro di stagno esercita sulle sue dissoluzioni. Dopo di aver disciolto il mercurio, si fa bollire il liquore che lo contiene col protocloruro di stagno e con acido idroclorico. Si forma un precipitato grigio che si raccoglie in mercurio liquido.

Con questo processo semplicissimo, il mercurio può essere separato da tutte le sostanze colle quali incontra. Se si precipitassero altri metalli insieme ad esso, si dovrebbe ricorrere ad una semplice distillazione per separarli.

Quando si esaminano dei liquori che contengono il mercurio allo stato di protossido, si può accontentarsi di precipitarli col mezzo del sal marino che trasforma il mercurio in protocloruro insolubile. Ma bisogna evitare la presenza di un eccesso di sal marino, poichè potrebbe decom-

porrà una parte del protocloruro formatosi. Questo passa sotto l'influenza dei cloruri alcalini e sotto quella dell'acido idroclorico allo stato di mercurio metallico e di anidrito corrosivo. Avendo cura di allontanare questa causa d'errore, il processo divien esatto. Il protocloruro che si depone è anidro, e basta di essiccarlo a 100°.

Il saggio delle miniere di mercurio per via secca non presenta alcuna difficoltà.

I minerali di mercurio contengono questo metallo allo stato nativo od allo stato di zolfuro. Il primo caso è raro; il secondo è più comune. In tutti i casi il saggio per via secca è facilissimo a farsi; basta ricondurre il mercurio allo stato metallico ed isolarlo colla distillazione. Lo zolfuro è volatile da sé stesso, riducibile col carbone e con diversi metalli. I carbonati alcalini lo decompongono completamente.

La distillazione dei minerali di mercurio può farsi in una storta di terra o di vetro a lungo collo. Vi si mette un peso noto di minerale e si riscalda. Tutto il mercurio è volatilizzato in rugiada; si taglia il collo della storta e la si pesa; si toglie via il mercurio e si pesa il collo di nuovo. D'altronde si adatta un recipiente alla storta e si può fare immergere il collo della storta nell'acqua. Quando si opera sopra una grande quantità, si fa entrare il collo della storta in un pallone che peschi nell'acqua. Si mette dell'acqua nel pallone e si adatta una borsa di tela al collo della storta; il mercurio si raccoglie in goccioline nella borsa.

Quando si trattano dei minerali zolforosi per dosare il mercurio che contengono, si fa uso dei carbonati alcalini, di calce viva o di ferro. Si potrebbe anche decomporre lo zolfuro col carbone, ma questo mezzo viene adoperato in grande. Quando si riscalda questo miscuglio, non si decompone sempre intieramente, e si ottiene sempre una mescolanza di mercurio e di zolfuro. Col ferro, la decomposizione ha luogo a bassa temperatura. Bisogna adoperare almeno il 25 per 100 di ferro. Ma è meglio di adoperarne di più, e sempre in limatura assai fina, onde evitare di tenere il fuoco troppo a lungo. Si riscalda il miscuglio, il mercurio si volatilizza e rimane del zolfuro di ferro. Il carbonato di soda opera ancor esso la decomposizione completa di questi minerali, ma intacca le storte. La calce caustica viene adoperata con vantaggio. Il carbonato di calce non è di un uso sicuro, perchè bisogna riscaldare per troppo lungo tempo prima che la reazione abbia luogo, e può volatilizzarsi del zolfuro di mercurio non decomposto. Si prendono

25 di calce e 12 a 15 di carbone sopra 100 di zolfuro; si riscalda il miscuglio che si trasforma in mercurio ed in zolfuro di calcio.

Quando si vuole far l'assaggio di un minerale di mercurio per fare cinabro, si distilla senza aggiunta in una storta di gres. Il cinabro si depone nel collo, e si taglia il collo della storta, che deve essere lungo. Bisogna riscaldare fortemente la volta della storta perchè il cinabro non vi si deponga. I minerali di mercurio non danno sempre la quantità totale del cinabro che essi contengono. Si sviluppa spesso del mercurio metallico quando il minerale è bituminoso; ma è quasi sempre facile di donare lo zolfuro di mercurio, quando non si trova che con sostanze fisse.

CAPITOLO XXI.

ARGENTO; *Composti binari e salini di questo metallo*

2272. L'argento uno dei metalli noti dai tempi più antichi, è anche uno dei più belli; è di una bianchezza assai lucente ed acquista un bel pulimento. La sua durezza è intermedia tra quella del rame e quella dell'oro. Per la sua malleabilità e la sua duttilità viene collocato dopo l'oro. Perde della sua tenacità col batterlo a freddo, glielasi restituire col riscaldarlo. La sua densità varia da 10,4 che è quella dell'argento fuso fino a 10,61 che è quella dell'argento malleato. Acquista della durezza colle battiture. È assai fusibile, e la sua fusione ha luogo a circa 30 gradi pirometrici. È volatile ma pochissimo. Quando viene fuso in vasi aperti, si volatilizza in parte; poichè la fuluggie del cammino ne contiene.

Riscaldato col canello a gas, l'argento diffonde de' vapori che sono verdastri. Sembra che anche questi vapori contengano dell'argento ossidato. In vasi chiusi, l'argento non si sublima in modo sensibile. Fuso e raffreddato lentamente si cristallizza, e decantando la parte liquida si mettono a nudo dei cristalli in piramidi quadrangolari. L'argento non forma che un ossido. Sembra però che vi sia un sotto-ossido. L'argento è pochissimo ossidabile, e se l'argento levigato si appanna all'aria, dopo qualche tempo, ciò dipende perchè si copre di una pellicola di zolfuro.

L'argento fuso assorbe dell'ossigeno, che perde in seguito col raffreddarsi. Quando si immerge l'argento in fusione nell'acqua si sviluppa dell'ossigeno. La presenza di un poco di rame, gli fa perdere questa proprietà.

L'argento non decompone mai l'acqua, qualunque sia la sua temperatura. Gli acidi ossigenati lo ossidano; l'acido

nitrico agisce su di esso con molta energia, e lo discioglie con isviluppo di gas nitroso. Se l'acido è concentrato, l'azione è vivissima. L'acido zolforico diluito non lo intacca affatto; concentrato e bollente discioglie l'argento con isviluppo di acido zolfoso. L'acido fosforico non lo intacca; l'acido arsenico può discioglierlo, convertendosi in acido arsenioso. L'acido idroclorico concentrato e bollente lo intacca un poco. L'acqua regia lo intacca assai facilmente e lo converte in cloruro d'argento. Il miscuglio di acido idroclorico ed arsenico, agisce vivamente sull'argento; si forma del cloruro d'argento, e si separa dell'arsenico metallico. Gli acidi vegetabili non intaccano l'argento.

Gli alcali non intaccano l'argento che debolissimamente, ciò non ostante, quando si fonde della potassa caustica in un crocinolo d'argento, essa si carica ad un tempo di ossido d'argento e di particelle d'argento metallico, questo fenomeno è però limitato. Gli ossidi di piombo, il deutossido di rame, l'ossido di manganese lo intaccano. Lo zolfo vi si combina facilmente.

L'idrogeao zolfurato viene decomposto dall'argento; gli idrozolfati semplici non agiscono su di esso, ma viene intaccato dai polizolfuri che egli riconduce allo stato di zolfuri semplici tanto per via umida che per via secca. Si ottiene un zolfuro d'argento combinato col zolfuro alcalino; l'argento riduce più completamente i polizolfuri per via secca che per via umida.

L'argento si trova nella natura allo stato nativo od allo stato di lega coll'oro, ma si incontra spesso anche allo stato di zolfuro combinato o misto con un sufficiente numero di zolfuri metallici.

Fra questi zolfuri si distingue l'argento rosso che comprende due specie; l'una è uno zolfuro d'argento e d'antimonio, l'altra uno zolfuro d'argento e d'arsenico.

Il mercurio argentale, l'argento grigio, l'argento marziato, l'argento tellurato, lo zolfuro doppio d'argento e di rame, l'argento iodurato, l'argento seleniato, il telluro grafico che contiene dell'argento, la galena argentifera, sono ancor essi minerali d'argento più o meno rari.

Il mercurio, il bismuto, l'arsenico nativo ne contengono qualche volta. Se ne trova nelle argille ferruginose che contengono del cobalto e del nichel.

Ossido d'argento.

2273. L'ossido d'argento è verde oliva, insipido, sensibilmente solubile nell'acqua. Questa è una base forte au-

scettiva di combinarsi con tutti gli acidi e di formare dei sali neutri ed anche dei sali alcalini alla carta reattiva.

L'ossido d'argento contiene

1 at. argento	1351,6	93,11
1 at. ossigeno	100,0	6.89
	1451,6	100,00

L'ossido d'argento si riduce quando rimane esposto a lungo alla luce e si annerisce, perchè in questa circostanza l'argento che diviene libero è molto diviso. L'ossido d'argento non si combina cogli alcali fissi, ma si discioglie bene nell'ammoniaca; è ridotto da tutti i combinatibili, e dalla maggior parte de' metalli. È difficile di ottenerlo puro, perchè si decompone alla luce. L'argento viene ossidato da certi ossidi; il biossido di rame lo intacca facilmente, e si forma una combinazione di protossido di rame e d'ossido d'argento che non si riduce col calore. Il minio, il perossido di manganese possono essi pure ossidare l'argento. Risulta da queste proprietà che quando si riscalda in contatto dell'aria la lega d'argento, e di rame, si producono due ossidi che si combinano.

L'ossido d'argento si unisce coll'acqua e forma un idrato nero che si ottiene col precipitare un sale d'argento con un alcali fisso. È facilmente decomponibile e perde quasi nello stesso tempo la sua acqua ed il suo ossigeno. Quando si vuole estrarre l'ossido puro, bisogna usare delle grandi precauzioni. Dopo di averlo lavato con diligenza, si riscalda ad una temperatura moderata, soltanto bastante per espellere l'acqua dell'idrato.

Cloruro d'argento.

2274. Il cloruro d'argento, ottenuto per via umida, è bianco, coagulato, densissimo, si altera rapidamente alla luce solare diretta ed anche alla luce diffusa e diviene violetto per la riduzione di una piccola quantità d'argento. Si sviluppa del cloro, e si forma un sotto cloruro violetto in quantità eccessivamente piccola. Trattando questo cloruro coll'ammoniaca, il cloruro violetto si trasforma in cloruro ordinario che si discioglie ed in metallo assai diviso che si precipita. Nelle analisi si potrebbe temere che questa alterazione non producesse qualche errore notevole nel dosare l'argento od il cloro, ma è facile di assicurarsi

che pel cloruro d'argento anche coloratissimo, l'argento lasciato dall'ammoniaca è in quantità piccolissima e che l'attenzione che ha fornito, il sotto-cloruro da cui procede non può nuocere all'esattezza delle analisi.

Il cloruro d'argento è insolubile nell'acqua e negli acidi, eccetto che nell'acido idroclorico concentrato che ne discioglie molto. L'acido zolforico concentrato e bollente lo decompone, ma difficilmente, e questa reazione non diviene sensibile che in quanto sia ripetuta più volte, ciò che esige delle frequenti decantazioni. È solubile nell'ammoniaca; non si decompone al calore; si fonde a circa 260.° Raffreddato lentamente, si rappiglia in massa semi duttile che rassomiglia al corallo, ciò che lo ha fatto chiamare dagli antichi chimici *Luna cornea*. Questo cloruro fuso attraversa facilmente i croccinoli di terra, e si evapORIZZA quando venga riscaldato in vasi aperti.

Il carbone ben puro non riduce questo cloruro; l'idrogeno lo riduce facilmente, anche alla temperatura ordinaria, purchè sia posto in contatto con esso lui allo stato nascente. I carboni decompongono completamente questo cloruro sotto l'influenza di una corrente di vapor d'acqua; si forma del gas idroclorico e rimane dell'argento ridotto. Il carbone ordinario riduce qualche volta il cloruro d'argento, ma non lo riduce che a motivo dell'idrogeno che contiene.

Molti metalli riducono il cloruro d'argento; gli alcali fissi ed i carbonati alcalini lo decompongono in via secca.

Quando questo cloruro è fuso, è ancora solubilissimo nell'ammoniaca, e vi si discioglie istantaneamente quando è idrato. La soluzione di cloruro d'argento nell'ammoniaca è scolorata, e quando si espone all'aria, il cloruro d'argento se ne separa celeramente cristallizzandosi in prismi scolorati trasparenti. Quando si evapora coll'ebollizione, si depone una combinazione di argento fulminante in scaglie opaline. Si ottiene un precipitato di cloruro d'argento, saturando l'ammoniaca con un acido.

Il cloruro d'argento si discioglie negli ipozolfati per via umida e forma dei sali doppj.

Il cloruro d'argento può disciogliersi nei cloruri alcalini e forma in tal modo dei cloruri doppj, che sono poco noti. Bisogna badare a questa circostanza nelle analisi. Ma siccome questi cloruri doppj sono decomposti dall'acqua, e specialmente dall'acqua carica di acido nitrico, così basta di operare la precipitazione in liquori diluiti ed acidi per evitare qualunque errore.

Il cloruro d' argento contiene

1 at. argento	1351,6	75,33
2 at. cloro	442,6	24,67
	1794,2	100,00

Per ridurre il cloruro d' argento si fa fondere d' ordinario col carbonato di potassa. Si fa essicare da prima il cloruro d' argento, indi si tratta nel crociuolo col carbonato di potassa, e l' argento viene ridotto completamente in un tondino ed in grani aderenti al crociuolo. Se il miscuglio non fosse intimo, il cloruro attraverserebbe il crociuolo; per evitare qualunque perdita, si fa imbeverare il crociuolo d' olio e si spolverizza col sotto carbonato di soda, prima di introdurvi il miscuglio.

Nelle fabbriche si riduce il cloruro d' argento colla calce caustica, o colla metà del suo peso di carbonato di calce. Si può impiegare il 20 per 100 di calce e 4 di carbone; il carbone non è necessario, ma l' operazione si fa più prontamente.

Il cloruro d' argento viene anche ridotto dallo zinco o dall' idrogeno nascente che esso può produrre. Per operare questa riduzione, si mette il cloruro e lo zinco in limatura nell' acqua acidulata coll' acido zolfurico. Lo zinco si discioglie e rimane dell' argento che viene ridotto dall' idrogeno nascente. Questo argento è purissimo, conserva la forma dei pezzi di cloruro. Il ferro può tener luogo dello zinco, ed anche a rigore, l' acqua non ha bisogno di essere acidulata.

Il cloruro d' argento è alquanto comune nelle miniere d' argento; è disseminato nelle argille ferruginose; si cristallizza in cubi. Se ne trova in quantità più o meno notevole in quasi tutte le miniere d' argento. È eguale al cloruro artificiale e si analizza con molta facilità. Per separarlo dalle argille che ne contengono, si tratta coll' ammoniaca concentrata un poco calda che discioglie il cloruro. Si satura la soluzione coll' acido nitrico ed il cloruro di argento si precipita. Si può anche trattare questo minerale per via secca col fuso nero o con un carbonato alcalino in una storta od in uno crociuolo. Ma allora il cloro passa nella scorie e l' argento si riduce. Il primo metodo è più vantaggioso, per ciò che permette di distinguere tra più minerali d' argento tutto ciò che si trova allo stato di cloruro.

Bromuro d' argento.

2275. Rassomiglia perfettamente al cloruro d' argento. Al par di lui è insolubile, fusibile, indecomponibile al fuoco e solubile nell' ammoniaca. Forma anche un precipitato coagulato, ma il suo colore giallo canino permette di distinguersela dal cloruro d' argento quando si sottopongano i due corpi ad un diligente confronto. L' acido zolforico agisce appena su di esso, anche bollente. L' acido nitrico non lo altera, nemmeno quando è concentrato e bollente.

Questo bromuro contiene

1 at. argento	1351,6	58
2 at. bromo	978,3	42
	2329,9	100

Siccome il cloro, il bromo e l'iodo si incontrano spesso insieme, e siccome questi tre corpi allo stato di combinazione coi metalli alcalini, danno dei precipitati affatto insolubili coi sali d' argento, così si ricorre a questa precipitazione per analizzare il miscuglio. Il cloruro, il bromuro e l'ioduro d' argento ben lavati ed ancora umidi, si mettono in contatto con un eccesso di ammoniaca che scioglie il cloruro ed il bromuro e lascia indietro l'ioduro d' argento.

Separato l'ioduro, si astura il liquore coll' acido nitrico e si precipita in tal modo il cloruro ed il bromuro che si lava esattamente per indi essiccare e dosare il miscuglio. Essendo noto il suo peso, si riduce coll' idrogeno e si pesa l' argento che se ne ottiene. Il peso totale e quello dell' argento essendo noti se ne deduce il peso del bromo e dell'iodo con un calcolo semplicissimo.

Chiamiamo m il peso di due atomi di bromo, n quello di due atomi di cloro, p quello di un atomo di argento, a la quantità d' argento ritrovata nell' analisi, b il peso del miscuglio, x il peso del bromo ed y quello del cloro si avrà:

$$x = \frac{m(p(b-a) - an)}{p(m-n)}$$

$$y = b - a - x$$

Con questo mezzo che è generalmente applicabile, »

tutte le questioni di questo genere, si può, in questo caso particolare, far l'analisi con variazioni di un solo millesimo, senza difficoltà.

Ioduro d'argento.

2276. Il ioduro d'argento è analogo al cloruro; ma è insolubile nell'ammoniaca, od almeno esige circa 2500 volte il suo peso d'ammoniaca per disciogliersi. Si mette a profitto questa proprietà per separare il cloruro ed il ioduro d'argento e per conseguenza per separare il cloro dall'iodio.

L'ioduro d'argento è di color giallo pallido; si colorisce assai meno facilmente sotto l'influenza della luce del cloruro. Entra facilmente in fusione e si colorisce allora di rosso carico; ma col raffreddamento, ripassa al giallo e si presenta in una massa opaca e granulare. L'acido zolfurico concentrato lo rende nero, mettendo dell'iodo in libertà, ma con una effusione di acqua fredda, il ioduro si riforma tosto.

Alcuni anni sono, non si trovavano gli ioduri che associati al sal marino. Laonde la scoperta di un ioduro d'argento nativo, dovuta a Vauquelin, fu accolta con vivo interesse.

L'argento iodurato trovasi nei contorni del Messico, è, bianco e lamelloso: è un miscuglio di carbonato di calce d'argento nativo, di zolfuro di piombo e di ioduro d'argento; per analizzarlo si tratta coll'acido acetico per disciogliere il carbonato di calce, indi coll'acido nitrico si discioglie l'argento nativo ed il zolfuro di piombo, ed il ioduro d'argento rimane mescolato col zolfato di piombo. Si analizza col cloro fondendolo in una corrente di questo gas secco. Si trasforma in cloruro d'argento ed in cloruro d'iodo che si volatilizza.

Zolfuro d'argento.

2277. Il zolfuro d'argento è grigio di piombo, un poco duttile, assai fusibile e suscettivo di cristallizzarsi col raffreddamento; ha lo splendor metallico; è abbastanza molle perchè si possa tagliarlo col coltello ed abbastanza duttile per acquistare una impronta delicata sotto il bilanciere. La sua densità è eguale a 7,2.

Non è decomponibile col calore come l'ossido, ma è trasformato dall'arrostitura in gas zolfureo ed in argento puro. Viene ridotto da molti metalli, come il ferro, il piombo,

il rame, ed in generale da tutti quelli che riducono l'ossido. Gli acidi agiscono su di esso come sull'argento. L'acido idroclorico concentrato e bollente lo decompone parimenti; si produce del cloruro d'argento e dell'idrogeno zolfurato. L'idrogeno può ridurlo. Può combinarsi con un grande numero di zolfuri metallici, e si unisce coi zolfuri alcalini per via secca e da un prodotto rossastro che rassomiglia al zolfaro doppio d'alcali e d'antimonio.

Contiene

1 at. argento	1351,6	87,05
1 at. zolfo	201,1	12,95
	1552,7	100,00

Siccome l'argento può togliere lo zolfo all'idrozolfato zolfurato d'ammoniaca, così gli attrezzi d'argento si anneriscono quando vengono esposti ai vapori di idrozolfato di ammoniaca. Gli oggetti d'argento egualmente che cadono nelle latrine si convertono in zolfuro d'argento. Le uova che si rimescolano con un cucchiaino d'argento durante la loro cottura, lo anneriscono pure, specialmente se le uova non sono fresche.

Basta solo di conservare a lungo l'argento in contatto dell'aria perchè acquisti una tinta cupa che passa sempre più al nero. D'ordinario si leva via questo zolfuro d'argento con mezzi puramente meccanici; ma quando forma degli strati grossi, si deve ricorrere a mezzi chimici. Si possono trattare gli oggetti coll'acido idroclorico bollente. Il signor Berzelius raccomanda di sottoporlo soltanto all'azione di una dissoluzione di camaleonte minerale.

Lo zolfuro d'argento ha parte nella fabbricazione dei nielli, incisioni sopra argento, i cui incavi vengono riempiti di una pasta formata di zolfo, di piombo e d'antimonio. Facendo passare il pezzo al fuoco, si formano dei zolfuri di piombo e d'antimonio; si produce anche del zolfuro d'argento che si fissa in un modo durevole nelle cavità dell'incisione. La fabbricazione dei nielli, molto in uso altre volte in Italia, ricompare in oggi in Europa come un'arte nuova. Questa è un'industria d'origine orientale.

Argento rosso.

2278. Si indica con questo nome una miniera d'argento assai importante, poichè non vi è per così dire alcuna miniera d'argento che non ne contenga. Il tipo della miniera d'argento rosso è uno zolfo-antimoniaro d'argento formato di :

3 at. argento	58,9	1 at. zolfuro d'antimonio.
2 at. antimonio	23,4	3 at. zolfuro d'argento.
6 at. zolfo	17,7	
	100,0	

Ma quantunque la maggior parte delle varietà possano essere riferite a questo tipo, è evidente che ve ne sono di distintissime. Proust ne ha ritrovate di quelle che non contenevano zolfuro d'antimonio, ma del zolfuro d'arsenico. Il zolfuro d'argento può anche senza dubbio essere rimpiazzato parzialmente da altri zolfuri. Bisogna anche dire che le antiche analisi dell'argento rosso non possono più fornire delle indicazioni di sufficiente esattezza. Per farle in oggi si adoprerebbe il cloro e le sostanze verrebbero allora dosate colla maggior precisione. In fatti, la miniera polverizzata e sottoposta all'azione di una corrente di cloro secco darebbe dei cloruri di zolfo e d'antimonio, che verrebbe ricevuti nell'acqua, e del cloruro d'argento fisso che resterebbe come residuo colla matrice. Questo residuo, trattato coll'ammoniaca, cederebbe tutto il suo cloruro d'argento che si doserebbe in tal modo facilmente.

Filtrato e soprasaturato di cloro il liquore contenente lo zolfo e l'antimonio, si procederebbe a dosare l'acido zolfurico che vi fosse contenuto col mezzo dei sali di barite. Il miscuglio di zolfo e d'ossido d'antimonio verrebbe esposto all'azione di una corrente d'idrogeno a rosso cupo, e l'antimonio resterebbe puro. Facendo passare l'idrogeno in una soluzione di rame, si otterrebbe del zolfuro di rame, che rappresenterebbe il resto dello zolfo.

L'argento rosso ha per forma primitiva una romboide ottusa; è fragile a frattura vetrosa; il suo colore varia dal nero rossastro al rosso vivo, ma la sua polvere è sempre di un rosso cremisi. È translucido; la sua densità di 5,5 a 5,8. Colla torrefazione dà del gaz zolforoso, dell'ossido d'antimonio, e lascia l'argento puro. Quando contiene dell'arsenico, esala al cannello l'odore d'aglio.

Seleniuro d'argento.

2279. L'argento viene annerito dai vapori di selenio: se si riscalda con un eccesso di quest'ultimo, vi è sviluppo di calore, e si produce una massa assai fusibile da cui si può espellere l'eccesso di selenio colla distillazione. Il composto è grigio e fusibile ben al di sotto del calor rosso. È un poco

duttile. Al cannello perde una porzione del suo selenio, e diviene meno fusibile, più duttile, si lascia appiattare molto; ma finalmente si rompe, e manifesta delle superficie fogliettate.

Quando si precipita una soluzione d'argento col gas idrogeno seleniato si ottiene un precipitato aereo, che, essiccandosi passa al grigio carico. Questo seleniuro richiede per la sua fusione un calor rosso, dà del selenio colla distillazione e lascia indietro dopo il raffreddamento un bottone argentino. Riscaldato al canello, perde poco del suo selenio.

Queste circostanze sembrano provare, che l'argento può combinarsi col selenio in due proporzioni diverse, ed entrambe si conservano ad un fuoco rosso ed entro vasi chiusi. Il seleniuro al *maximum* è molto più fusibile di quello al *minimum*; perde il suo eccesso di selenio colla torrefazione e lascia indietro il seleniuro al *minimum*, che si forma anche col gas idrogeno seleniato.

L'argento non può essere privato del selenio colla fusione, nè col borace, nè coll'acido. Quando si riscalda il seleniuro d'argento col ferro, si fonde in una massa con lui e la massa entra in fusione ad una temperatura poco elevata. La combinazione triplice è fragile, e la sua frattura è granulosa di un colore grigio giallastro carico. Fusa col borace questa discioglie il ferro ed il selenio, e lascia un bottone d'argento puro.

Il seleniuro d'argento può essere disciolto dall'acido nitrico bollente. Il liquido depone a misura che si raffredda, dei piccoli cristalli di selenito d'argento. Se si versa dell'acqua fredda nella soluzione il selenito si precipita sotto forma di una polvere bianca.

Fosforo d'argento.

2280. La storia di questo composto prova che non vi sono ricerche così ingrate che non possano condurre alla scoperta di qualche principio scientifico importante, quando si facciano le osservazioni colla dovuta cura. Certamente vi sono pochi risultanzi così monotoni come quelli che Pelletier il padre ha ottenuti tentando di fosforare i metalli, ma le sue osservazioni sulla fosforazione dell'argento gli hanno offerto una circostanza ben degna di attenzione.

Quando si fa arroventare dell'argento, e si progettano in seguito nel crociuolo dei frammenti di fosforo, i due corpi si combinano insieme ed il fosforo entra in fusione. Si aggiunge del fosforo a saturazione, e, quando il fosforo

è in fusione tranquilla, si ritira il crocicchio dal fuoco. Se si osserva la materia con attenzione, si vedrà che al momento in cui si solidifica, se ne sviluppa tutto ad un tratto una grande quantità di fosforo che si abbrucia con un'estrema vivacità. La superficie del fosforo diviene tubercolosa. L'argento assorbe dunque a caldo maggior quantità di fosforo di quella che può ritenere a freddo. Se si ravvicina questo fenomeno con quello che presenta questo stesso metallo coll'ossigeno, bisogna convincersi che l'argento ed altri metalli senza dubbio, acquistano col calore delle proprietà elettriche o chimiche ben diverse di quelle che presentano a freddo.

Non si conosce la composizione del fosforo d'argento che si forma a caldo. Quello che si ottiene dopo il raffreddamento contiene:

2 at. argento	2702	87,3
1 at. fosforo	392	12,7
	3094	100,0

Questo fosforo è g^o e cristallino, bianco, fragile, si lascia tagliare col coltello e dà un bottone d'argento purissimo, quando lo si fa passare alla coppella.

Arseniuro d'argento.

2281. L'arseniuro d'argento è bianco-giallastro, fragile, sottoposto all'azione del calore, può perdere una parte del suo arsenico, ma rimane sempre un sotto-arseniuro indecomponibile al fuoco. Si decompone intieramente colla torrefazione. Questo arseniuro si ottiene direttamente per via secca ed incontrasi in natura.

Argento fulminante.

2282. Questo composto notevole scoperto da Berthollet, si ottiene sempre quando si mette in contatto l'ammoniaca e l'ossido d'argento. D'ordinario, si prepara col metter un poco di idrato d'argento in un vetro d'orologio, versandovi sopra alcune gocce d'ammoniaca caustica, ed abbandonando la sostanza alla evaporazione spontanea. L'ossido d'argento diviene nero, acquista un aspetto micaceo, ed aderisce fortemente al vetro. Quando il prodotto è secco, detona con somma violenza col più piccolo contatto. Può detonare anche sotto l'acqua, ma meno facilmente.

però abbastanza perchè sia necessario di maneggiarlo con precauzione.

Il metodo più celere si è quello di versare dell'ammoniacca in un sale d'argento, indi della potassa. Si ottiene per precipitato l'ammoniuro stesso. Si lava per decantazione e quando è puro, si distribuisce in piccole porzioni sulla carta bibula; indi si lascia essiccare.

L'argento fulminante è una delle polveri le più detonanti che si conosca; laonde bisogna guardarsi dal conservarlo, di introdurlo entro fiaschi, di schiacciarlo, e per meglio dire di toccarlo una volta che sia secco, se non per farlo detonare.

L'argento fulminante è solubile nell'ammoniacca; coll'evaporazione spontanea, si depone in pellicole nere e splendenti.

Gli acidi si comportano coll'argento fulminante come col palatino fulminante. Le sperienze di Davy su quest'ultimo sono state perfettamente confermate da quelle del signor Sérullès sull'argento fulminante stesso. L'acido idroclorico lo converte, tutto ad un tratto, in cloruro d'argento ed in idroclorato di ammoniacca; l'idrogeno zolfurato lo trasforma in zolfuro d'argento ed in idrosolfato di ammoniacca; l'acido zolforico in zolfato d'argento e d'ammoniacca; ma con questo ultimo acido, si sviluppa dell'azoto.

Rimane a decidersi se l'argento fulminante sia un azoturo semplice od un azoturo ammoniacale; poichè lo sviluppo dell'azoto che ha luogo coll'acido zolforico, non permette di considerarlo come un ammoniuro. Basterebbe per decidere la quistione, di veder quanto un peso noto d'argento fulminante dia di cloruro d'argento e di idroclorato di ammoniacca.

Sali d'argento.

2283. I sali d'argento non hanno colore, sia che si considerino allo stato di soluzione, sia che si osservino nello stato solido, purchè siano neutri e che l'acido non sia colorato. I sali d'argento con eccesso di base sono sempre colorati giallastro. Vi sono dei sali solubili perfettamente neutri e questi. Sono in parte riducibili dalla luce. Tutti quelli che sono insolubili sono riducibili da questo agente. L'ossido si riduce, e l'argento diviso dà un color nero; tutti lo sono col calore e coi corpi combustibili.

Tutti i sali d'argento precipitano coll'acido idroclorico e coi cloruri, e non coi clorati. Il cloro li precipita in parte. Si forma un cloruro che si precipita; si sviluppa dell'os-

sigeno oppure si produce un clorato che rimane in soluzione. Gli alcali fissi precipitano l'argento allo stato di idrato bruno. I carbonati formano nei sali d'argento un precipitato bianco di carbonato d'argento. L'ammoniaca non produce alcun precipitato.

I fosfati li precipitano in giallo canario, gli arseniati in bruno rosso, gli arseniti in giallo canario, i cromati in un bel rosso, ed i ciano-ferruri vi formano un precipitato bianco.

Diversi metalli riducono i sali d'argento. La maggior parte ne precipitano dell'argento quasi puro cristallizzato e di un bianco appannato; il mercurio precipita l'argento, ma allora passa allo stato di amalgama; il protozolfato di ferro precipita pure l'argento.

Zolfato d'argento.

2284. Il zolfato d'argento può ottenersi direttamente trattando l'ossido d'argento coll'acido zolforico; ma si prepara quasi sempre in un modo più semplice col disciogliere l'argento metallico nell'acido zolforico concentrato; si sviluppa del gas zolfoso e si forma del zolfato d'argento.

Questo è un sale bianco, cristallizzabile, poco solubile nell'acqua, e del resto abbastanza stabile. È solubile nell'acido zolforico concentrato. L'acqua lo precipita da questa soluzione, ma una grande quantità d'acqua lo ridiscioglie. È isomorfo col seleniato d'argento e si cristallizza facilmente in prismi sottili. Siccome si discioglie meglio nell'acqua acidulata dall'acido zolforico, così si fa uso di questo mezzo per ottenerlo in cristalli regolari. Quando il zolfato d'argento è misto col zolfato di rame, e che si adopera dell'acido zolforico concentrato, il primo si discioglie totalmente, ed il secondo si depona in parte. Avrebbe luogo l'opposto adoperando per solvente l'acido zolforico diluito. Si può facilmente far evaporare il zolfato d'argento a siccità; ma un calore un poco elevato lo riduce compiutamente.

Il zolfato d'argento è molto adoperato nella raffinazione dei metalli preziosi, a ragione della sua solubilità nell'acido zolforico, e della facoltà che l'oro possiede di resistere perfettamente all'azione dell'acido zolforico anche concentrato.

Zolfato d'argento e d'ammoniaca. Questo sale si ottiene col mescolare dell'ammoniaca collo zolfato d'argento, o piuttosto per ottenerlo più facilmente, col disciogliere a caldo il zolfato d'argento nell'ammoniaca. Si cristallizza col raffreddamento ed è composto di

1 at. acido zolforico	21,60
1 at. ossido d'argento	60,65
8 at. ammoniaca	19,40
	101,65

Ipozolfito d'argento.

2285. Si ottiene questo sale precipitando il nitrato d'argento con un ipozolfito solubile. Bisogna aggiungere l'ipozolfito a poco a poco e lasciare un eccesso di nitrato d'argento nel liquore. Si ottiene in tal modo un precipitato grigio-sporco, fioccoso, che è l'ipozolfito nentro d'argento.

Questo sale è un poco solubile; la sua soluzione non viene intorbidata dal cloruri nè dall'acido idroclorico. Si trasforma celeremente in zolfato ed in zolfuro.

Sonvi molti ipozolfiti doppi d'argento e di altre basi. In generale gli ipozolfiti solubili posti in contatto coi sali d'argento, come pure col cloruro d'argento, formano degli ipozolfiti doppi che sono notabili pel loro sapore zuccherino. L'alcool li fa precipitare dalle loro soluzioni, ciò che permette di separarli dalle altre sostanze con cui trovansi mescolati.

Questi ipozolfiti doppii possono unirsi coll'ossido d'argento, e formano in tal modo dei sotto-ipozolfiti doppii poco solubili nell'acqua, ma solubili nell'ammoniaca che ne acquista il sapore zuccherino.

Tutta questa classe di fatti è stata male interpretata sino al presente. Il signor Ampere soltanto ha veduto già da molto tempo, come bisognava considerarli. Ammettendo con lui che in questi pretesi ipozolfiti, il zolfuro d'argento faccia le funzioni di base, si vede che richiederebbesi un lavoro molto attento per rischiarire la natura reale dei tre composti qui indicati, e quella della serie dei corpi che essi forniscono.

Nitrato d'argento.

2286. Il nitrato d'argento è uno dei sali d'argento stati meglio studiati, a causa del suo uso frequente come reattivo, dei suoi usi in medicina e della parte che aveva nelle antiche operazioni di partizione. È solubile nel suo peso di acqua fredda ed assai più solubile nell'acqua bollente. È solubile in dieci parti di alcool. Questo sale si cristallizza in lamine quadrate, si altera e si annerisce alla luce. Viene

decomposto facilmente col contatto dei corpi combustibili. Corrode la pelle e vi lascia delle macchie nere di argento metallico. Si fonde senza decomporsi, e forma col raffreddamento una sostanza opaca, fibrosa e giallastra che, fusa entro cilindri, costituisca la pietra infernale. Questa è d'ordinario nera, perchè viene colata entro forme di ferro che ne riduce la superficie e la annerisce. Se si riscalda il nitrato più fortemente, si decompone completamente, dà dell'acido nitroso, del gas ossigeno e dell'argento ridotto.

L'azione dei corpi combustibili sul nitrato d'argento, è molto energica. Detona collo zolfo e col carbone, anche colla percossa.

Si fa uso del nitrato d'argento per dosare il cloro.

Si ottiene col trattare l'argento coll'acido nitrico. Quando vien preparato coll'argento delle monete, si discioglie la lega nell'acido nitrico, si concentra la soluzione a siccità sino alla fusione. Il nitrato di rame viene decomposto; si forma del deutossido di rame od almeno del sotto-nitrato di rame insolubile, poscia si tratta coll'acqua che non discioglie che il nitrato d'argento. Se il nitrato è colorito, si evapora di nuovo; questa operazione può farsi in una fiala a fondo piatto. Bisogna riprendere l'ossido di rame per avere l'argento che può contenere. Si discioglie nell'acido nitrico e per ottenere l'argento contenuto nella soluzione, vi si mette una verga di rame rosso che fa precipitare tutto l'argento allo stato metallico. In grande si immergono nella soluzione di nitrato d'argento, dei filacci e dei pezzi di tela, si abbruciano poscia e le ceneri contegono l'argento metallico.

Si può anche per ottenere l'argento puro, precipitare l'argento allo stato di cloruro coll'acido idroclorico, e ridurre il cloruro col carbonato di soda.

Nitrato d'argento e d'ammoniaca. Si ottiene questo sale aggiungendo dell'ammoniaca al nitrato d'argento. Si cristallizza facilmente ed è solubile.

È composto di

1 at. acido nitrico	26,4
1 at. ossido d'argento	55,0
8 at. ammoniaca	18,0
	99,4

Arseniato d'Argento.

2287. L'arseniato d'argento è bruno, insolubile nell'acqua e solubile nell'acido arsenico. Si ottiene colla doppia decomposizione. Questo è un sale sesquibasico formato di:

1 at. ossidod'argento	1451,6	72,9
3/8 at. acido arsenico	540,3	27,1
	1991,9	100,0

Questo sale viene decomposto dal fuoco in ossigeno, acido arsenioso e sotto arseniuro d'argento.

Arsenito d'argento.

2288. Si ottiene egualmente un arsenito sesquibasico col decomporre il nitrato d'argento con un arsenito alcalino. Questo è un sale giallo che passa al grigio a poco a poco. Marcet raccomandava questa reazione come un buon carattere per riconoscere la presenza dell'acido arsenioso; ma vi sono pochi casi in cui si possa farne uso, perchè la presenza dei cloruri e quella dei fosfati viene quasi sempre a complicarla. Marcet si serviva del residuo di una soluzione di nitrato d'argento alla quale aggiungeva un eccesso di ammoniaca. Vi versava in seguito una goccia di soluzione d'acido arsenioso. La nube gialla formata si raccoglieva tosto al fondo del vetro.

Fosfato d'argento.

2289. Il fosfato d'argento è giallo-canario, e si annerisce alla luce. È insolubile nell'acqua, ma è solubile negli acidi nitrico, fosforico. Viene decomposto dall'acido idroclorico. Può essere essicato e riscaldato abbastanza fortemente senza che il suo ossido si decomponga. Ma sotto l'influenza del calore, si trasforma in pirofosfato d'argento.

Questo fosfato giallo si ottiene tutte le volte che si precipita il nitrato d'argento col fosfato di soda ordinario. Questo è un sale sesqui-basico formato di:

1 at. ossidod'argento	1451,6	82,99
3/8 at. acido fosforico	334,6	17,01
	1786,2	100,0

Pirofosfato d'argento.

2290. Il signor Berzélius ha riconosciuto che vi sono almeno tre varietà di questo genere di combinazioni.

Birgle. Questa combinazione si forma quando si versa

una soluzione d'acido pirofosforico in una soluzione di nitrato d'argento. Questo sale viene decomposto dalle lavature coll'acqua fredda, ma così lentamente che non se ne distrugge che una piccola quantità durante le lavature. Questo sale è così fusibile che a 100.^o è di già molle e semi liquido; ad una temperatura più elevata, entra in fusione completa, diviene limpido come l'acqua e forma col raffreddamento una massa che si sguaglia conservando l'apparenza del cristallo. Questo sale è formato di

1 at. ossido d'argento	1451,6	61,9
1 at. acido pirofosforico	892,3	38,1
	2343,9	100,0

Sesquisale. Il bisale ancora umido essendo posto in contatto coll'acqua bollente, entra in fusione in pochi istanti, forma una massa grigia, vischiosa, simile alla trementina. Con questa fusione, si trasforma in sesquisale. Questo contiene

1 at. ossido d'argento	1451,6	70,9
3/4 at. acido pirofosforico	669,2	29,1
	2120,8	100,0

Sal neutro. Si produce decomponendo una soluzione di pirofosfato di soda con una soluzione di nitrato d'argento neutro. Il precipitato lavato acquista colla fusione l'aspetto dello smalto. Questo sale contiene

1 at. ossido d'argento	1451,6	76,49
1/2 at. acido pirofosforico	446,1	23,51
	1897,7	100,00

Queste analisi dimostrano, come si poteva aspettarsi, che la capacità di saturazione dell'acido pirofosforico è la stessa di quella dell'acido fosforico.

Carbonato d'argento.

2291. Il carbonato d'argento è bianco, polveroso, decomponibile col calore e colla luce che l'annerisce. Questo sale si ottiene per doppia decomposizione.

Borato d'argento.

2292. Si ottiene un borato d'argento colla doppia decomposizione col mezzo di una soluzione di borace e della soluzione di un sale d'argento; ma questo è un borato bibasico. Questo borato è bianco, poco solubile; si colorisce sotto l'influenza della luce; contiene secondo Enrico Rose

Ossido d'argento	76,9
Acido borico	23,1
	100,0

Il signor E. Rose ha fatto nell'esaminare questo sale una osservazione importante. Quando si tratta il nitrato d'argento con una soluzione molto diluita di borace, si ottiene un précipitato d'ossido d'argento puro. Questo risultato curioso non deve essere considerato come un fatto isolato; si osserverebbe probabilmente un fenomeno analogo con tutti i sali prodotti degli acidi e dalle basi deboli.

Cromato d'argento.

Il cromato d'argento è rosso; si presenta con gradazioni di colore diverse dal nero sino al rosso scarlatto. È insolubile nell'acqua fredda, un poco solubile nell'acqua bollente e abbastanza solubile negli acidi. Forma dei cloruri coll'acido idroclorico. L'acido nitrico discioglie un poco di cromato d'argento che si può far cristallizzare concentrando il liquido. I cristalli hanno molto splendore ed un colore così carico che sembrano opachi. Ma i piccoli cristalli od i frammenti sono rossi per trasparenza. Il cromato d'argento si decompone col calore in ossido di cromo ed in argento puro.

Disciogliendo il cromato d'argento nell'ammoniaca a caldo, Mitscherlich ha ottenuto un sale in cristalli gialli che è un cromato doppio di argento e d'ammoniaca.

Leghe d'argento.

2294. Lo zinco forma coll'argento delle leghe di un bianco azzurrognolo, fragili, poco decomponibili col calore. Lo zinco trasporta seco dell'argento col volatilizzarsi.

Lo stagno e l'argento si combinano parimenti in tutte le proporzioni e formano delle leghe fragili: queste leghe

sono bianche. Bastano alcune tracce di stagno per rendere agro l'argento. L'argento e lo stagno si separano riscaldandoli colla quantità di bicloruro di mercurio necessaria per far passare lo stagno allo stato di blicloruro che si vaporizza. Questo trattamento è facilissimo. Si riduce la lega in limatura, la si mescola con cinque o sei volte il suo peso di sublimato corrosivo, e si riscalda il tutto in un crociuolo di terra sino a che non ne sfuggano più vapori.

L'argento e l'antimonio si combinano benissimo in tutte le proporzioni. La lega è bianca, fusibile, cristallizzabile. Viene decomposta dal calore in una lega poco carica di antimonio, che diviene allora affatto stabile. È al contrario completamente distrutta dalla torrefazione; l'antimonio si ossida e si evapORIZZA; viene anche decomposta dal nitro che acidifica l'antimonio.

Questa lega si incontra in natura; è nota sotto il nome di *argento antimoniale*. Questo è un minerale rarissimo: venne trovato in Ispagna presso di Goadalcanal, ed in Svezia nella miniera di S. Wenceslao. È bianco giallastro, lamelloso; si presenta in esedri. La sua densità è di 9,44. Contiene

2 at. argento	2702	77
1 at. antimonio	806	23
	3508	100

L'argento ed il rame formano delle leghe assai preziose. A parti eguali, la lega è ancor bianca, ma più dura, più tenace e più sonora dell'argento puro. Si dà a questa lega il bello splendore dell'argento togliendovi il rame. A questo effetto si riscalda in contatto dell'aria, il rame si ossida alla superficie. Si getta il pezzo caldo nell'acido zolfurico, che discioglie l'ossido di rame e lascia dell'argento puro alla superficie. Le leghe di rame e d'argento si decompongono colla torrefazione; il rame si ossida, ma determina la formazione di un poco d'ossido d'argento.

Il rame e l'argento si dilatano in generale, combinandosi. Questo è almeno ciò che accade all'argento delle monete.

La moneta di Francia contengono 900/1000 d'argento e 100/1000 di rame; si esprime questo fatto dicendo che il suo titolo è a 900/1000. Le monete di *Billon* è al titolo di 200/1000 soltanto. Vi sono egualmente due titoli per le opere di orificeria. I servizj da tavola, i vasi sono al titolo di 950; gli ornamenti a quello di 800.

Il piombo e l'argento si uniscono in tutte le proporzioni. Queste leghe sono fragili e vengono completamente decomposte dalla copellazione.

L'argento ed il mercurio si combinano in tutte le proporzioni, anche a freddo. Se il mercurio è in eccesso, l'amalgama è liquida, ma si separa in due combinazioni filtrandola attraverso di una pelle di camoscio. A traverso la pelle passa un liquido affatto simile al mercurio; nella pelle rimane una amalgama solida. Rimane sempre un poco d'argento nel mercurio che passa per la pelle, e rimane sempre del mercurio nel composto solido, che è cristallino, granulare e molle.

Il mercurio argenteo è un amalgama solida d'argento che si incontra nella natura; si cristallizza in ottaedri e dodecaedri di color bianco d'argento; è decomponibile dal calore e contiene 34,65 di mercurio.

ANALISI DELLE SOSTANZE ARGENTIFERE.

2295. Pochi sono i metalli così facili a caratterizzare come l'argento. Disciolto nell'acido nitrico, viene precipitato dall'acido idroclorico e dal sale marino allo stato di cloruro bianco, caglioso, solubile nell'ammoniaca e che passa al violetto alla luce. Il rame lo precipita dalla sua soluzione nitrica sotto forma di aghi cristallini, che, passati alla coppella colla metà del loro peso di piombo, lasciano un bottone di argento.

L'argento si dosa allo stato metallico per via secca. Si dosa per via umida allo stato di cloruro. Questo essendo ben lavato, si riscalda sino a che incomincia ad entrare in fusione.

È poco necessario di particolarizzare i metodi d'analisi delle sostanze argentifere. In generale, si trattano coll'acido nitrico e si precipita l'argento coll'acido idroclorico, oppure si trattano coll'acqua regia ed allora il cloruro d'argento rimane nel residuo; oppure si fa passare la sostanza alla coppella; ciò che costituisce il saggio d'argento propriamente detto, operazione che esamineremo con diligenza e che serve a verificare il titolo delle leghe di rame e d'argento.

2296. L'arte di saggiare l'argento riposa sulla poca affinità che evvi tra l'ossigeno e questo metallo, e sulla proprietà che ha il fosfato di calce delle ossa ridotto in cospelle, di lasciarsi penetrare dagli ossidi metallici tenuti in soluzione negli ossidi di piombo o di bismuto messi in fusione.

Il piombo che si aggiunge all'argento che si vuole sag-

giare non serve dunque che a disciogliere il rame ossidato, dal che sembrerebbe che le quantità di piombo da adoperarsi per fare i saggi d'argento, debbono essere in un rapporto semplice colle quantità che l'argento ed il rame esigerebbero essi stessi presi separatamente. L'esperienza ha provato che sedici parti di piombo bastano per separare completamente una parte di rame, e che tre decimi di piombo offrono la proporzione la più conveniente per separarne una d'argento. Se, partendo da queste due basi, si volesse riguardare la dose di piombo da adoperarsi per una lega qualunque, come se fosse eguale a $16\text{ C} + \frac{3}{10}\text{ A}$, si giungerebbe sempre ad un risultamento erroneo. Questo fenomeno è di una natura più complicata; esige dei dati più numerosi o non si lascia rappresentare facilmente che da una curva, metodo di interpolazione di una frequente applicazione in chimica.

La pratica sola e le ricerche continuate a lungo hanno potuto far conoscere i punti di questa curva che debbono determinarne la natura. Le esperienze del signor Darcet a questo riguardo non lasciano a desiderare cosa alcuna.

Nel 1760, non si adoperavano che due dosi di piombo, 8 parti per l'argento al di sotto di 0,500 e 16 parti per l'argento ad un titolo inferiore. Gli assaggiatori non conoscevano dunque che le dosi di piombo necessarie per determinare alcuni dei titoli dell'argento. I loro risultamenti erano veri, quando operavano sopra una lega a 0,850, o sopra una lega al di sotto di 0,500; ma non lo erano più per una lega di qualunque altro titolo; le quantità di piombo adoperato erano troppo forti.

Una commissione nominata dall'Accademia delle scienze per l'esame di questa grave questione, dopo lunghe esperienze, pubblicò nel 1763, la tavola di cui si sono per lungo tempo serviti i saggiatori. Una nuova serie di saggi fatti con diligenza dal signor d'Arcet, tanta sopra leghe di rame e d'argento, quanto sopra quantità determinate di questi metalli portati separatamente l'uno dall'altro nella coppella, gli ha permesso di correggere o di completare questa tavola.

Io ho tentato di tracciare la curva rappresentata dalle principali osservazioni del signor d'Arcet e salvo la lega a 500/1000, evvi una coincidenza perfetta tra i numeri che essa dà con quelli che il signor d'Arcet indica. Questo lavoro potrebbe venir ripreso con utilità attualmente; ma bisognerebbe fare delle leghe in proporzioni atomistiche e moltiplicare le prove attorno al titolo di 900/1000, verso il quale si trova il maximum.

Frattanto ecco la tavola che indica i risultamenti delle esperienze e quelli dell'interpolazione per la curva che li rappresenta il meglio possibile.

LEGA.		PER ESPERIENZA.		COLLA CURVA.	
Argento.	Rame.	Piombo per 1 p. di lega.	Rapporto del rame al piombo.	Piombo per 1 p. di lega.	Rapporto del rame al piombo.
1000	0	3/10	0	3/10	0
950	50	3	1 : 60	3	1 : 60
900	100	7	1 : 70	7	1 : 70
850	150	...	...	8,5	1 : 57,5
800	200	10	1 : 50	10	1 : 50
750	250	...	...	11	1 : 44,2
700	300	12	1 : 40	12	1 : 40
650	350	...	...	12,8	1 : 36,6
600	400	14	1 : 35	13,8	1 : 34,5
550	450	...	...	14,8	1 : 33
500	500	16 o 17	1 : 32	15,1	1 : 30,3
450	550	...	...	15,6	1 : 28,3
400	600	16 o 17	1 : 26,7	15,6	1 : 26
350	650	...	...	15,8	1 : 24,3
300	700	16 o 17	1 : 22,9	15,1	1 : 22,5
250	750	...	...	16,4	1 : 21,9
200	800	16 o 17	1 : 20	16,2	1 : 20,5
150	850	...	...	16,2	1 : 19,1
100	900	16 o 17	1 : 17,8	16,2	1 : 18,0
50	950	...	...	16,1	1 : 17,0
0	1000	16 o 17	1 : 16	16,1	1 : 16,1

2297. Il bismuto può sostituirsi al piombo nella coppellazione. Il signor Chandet ha fatto una serie di esperienze a questo proposito, dalle quali risulta occorrere minor quantità di bismuto che di piombo, e che non calcolate alcune piccole variazioni il rapporto rimane quasi lo stesso tra questi due metalli per tutte le leghe. Questo è ad nn di presso il rapporto di 2 : 4, ma questa approssimazione non basterebbe.

Bisogna adoperare il bismuto perfettamente puro, le coppelle più dense ed una temperatura un poco più bassa che per la coppellazione col piombo. Il lampo è più pronunciato ed il saggio si storna più di rado; ma il bottone è meno tondo, ed aderisce qualche volta alla coppella. Il signor Berzelius crede al contrario che il bismuto aumenti la disposizione del saggio a mancare. Checchè ne sia, il prezzo del bismuto impedirà probabilmente di farne uso. Si è dun-

que piuttosto sotto il punto di vista scientifico che sotto il rapporto pratico che è sembrato utile di unire qui la tavola del signor Chaudet ed i numeri forniti dalla curva che hanno servito a tracciare.

TITOLO DELL'ARGENTO.		BISMUTO NECESSARIO PER LA COPPELLAZIONE.			
Rame.	Argento.	Per la curva.		Per l'esperienza	
		Per 1 p. di lega.	Per 1 p. di rame.	Per una di lega.	Per una di rame.
0	1000	0,33	"	0,33	"
50	950	2	40	2	40
100	900	3,37	33,7	3	30
150	850	4,6	31	"	"
200	800	5,9	29,5	6	30
250	750	7,1	28,5	"	"
300	700	7,9	26,5	8	26,6
350	650	8,9	25,5	"	"
400	600	9,8	24,5	10	25
450	550	10,3	23	"	"
500	500	11	22	11	22
550	450	11,5	21	"	"
600	400	11,7	19,5	12	20
650	350	12,5	19,3	"	"
700	300	11,9	17	12	17
750	250	12,0	16	"	"
800	200	11,6	14,5	12	15
850	150	11,7	13,8	"	"
900	100	11,7	13	12	13,3
950	50	10,4	11	"	"
1000	0	8	8	8	8

2298. L'operazione col mezzo della quale il saggatore determina il titolo dell'argento, è notabile per la natura de' fenomeni che presenta. Si adopera un fornello che consta di una specie di fornello a riverbero, come quelli ordinarij di chimica, nel cui interno evvi una piccola muffola orizzontale. La muffola ha dei fori a traverso dei quali trovansi stabilita una corrente d'aria necessaria all'ossidazione de' metalli.

Portata la muffola ad un calor rosso capace di fondere l'argento, si colloca nel suo fondo la piccola coppella di terra d'ossa. Vi si mette la quantità di piombo necessaria, e quando è riscaldata a rosso, si pone alla superficie del bagno e verso il mezzo il frammento di lega in-

viluppato in un pezzo di carta. La carta prende fuoco e la lega si discioglie nel piombo. L'ossidazione incomincia ben tosto, il piombo lascia esalare dei vapori d'ossido, la coppella assorbe quello che non è trasportato via dalla corrente d'aria, ed il movimento continuo che presenta il bagno metallico favorisce singolarmente l'ossidazione. La lega diminuisce di volume a misura che il piombo si ossida; la superficie, al principio piana, diviene sempre più convessa, e si vedono molti punti di aspetto oleoso, agitarsi alla superficie del piombo. Queste sono goccioline d'ossido fuso che si formano e si assorbono con una grande celebrità. Si trasporta allora la coppella verso il davanti della muffola: le goccioline continuano a prodursi e presentano un movimento che si accelera sempre più fino al momento in cui esse scompaiono tutto ad un tratto, e appaiono in loro vece dei colori d'iride vivissimi. Queste fasce colorate che ricoprono il bottone di lega hanno ancor esse un movimento continuo e rapido, ma la loro apparizione non dura che un istante. Il bottone ripiglia l'aspetto metallico, diviene appannato e ripassa rapidamente al rosso. Quest'ultimo fenomeno che porta il nome di *lampo*, indica il fine dell'operazione. Bisogna chiudere la porta della muffola, lasciar raffreddare la coppella, ritirarla in seguito, togliervi il bottone d'argento, spazzolarlo per levarvi qualunque ossido aderente e pesarlo.

Il saggio d'argento può riescir male per diverse cause. Qualche volta il bottone *vegeta* o come dicono i francesi *roche*, vale a dire che nel momento in cui si solidifica, ne escono delle vegetazioni che possono far temere che una parte dell'argento sia stata proiettata fuori della coppella.

Quando la superficie del bottone è appannata e schiacciata, si ritiene che il saggio ha avuto *troppo calore*, e che vi sia stata perdita d'argento. Quando la tinta del bottone non è uniforme, e la sua superficie inferiore è *bollosa*, e rimangono delle scaglie giallastre d'ossido di piombo al fondo della coppella, il bottone del saggio vi *aderisce* allora fortemente, ed a tutti questi segni si giudica che il saggio ha avuto poco calore e che l'argento ritiene ancora del piombo.

Finalmente il saggio è *rinscito* se il bottone è ben tondo, se la sua superficie è splendente, uniforme e cristallina, la sua superficie inferiore *granulare* e di un bianco appannato, e si distacca con facilità dalla coppella.

2299. La maggior parte di questi risulamenti possono spiegarsi. Quando si mette il piombo nella coppella, è di già coperto di ossido, e d'altronde bisogna riscaldarlo a

rosso affinchè la lega si formi prontamente. Si forma dunque ancora un poco di ossido alla sua superficie, e questo strato d'ossido si opporrebbe all'introduzione della sostanza da saggiarsi nel bagno metallico, e la lega non si produrrebbe. Se si porta in fatti un frammento di argento nel bagno di piombo in questo stato, si vedrà questo frammento soprannotare a lungo sul bagno senza disciogliersi. Si è per evitare questo effetto che si ha cura di involuppare di carta la materia da saggiarsi; l'idrogeno carbonato che questa carta sviluppa riduce tutto ad un tratto l'ossido di piombo; il bagno acquista un bello splendor metallico, e la sostanza da saggiarsi trovando il piombo ben avvivato, si scioglie colla massima facilità.

I principali fenomeni che si presentano in seguito dipendono dalla ossidazione del piombo. Il calore che si sviluppa nel momento in cui il piombo si abbruccia è da principio abbastanza forte per mettere l'ossido in fusione liquidissima ed anche per volatilizzarne una parte. Da ciò derivano i vapori e l'assorbimento rapido dell'ossido prodotto. Quando la proporzione del piombo diminuisce, l'ossido che si forma diminuisce anch'esso in quantità; accade lo stesso dal calore sviluppato. L'ossido di piombo si condensa allora in goccioline liquide che si aggirano alla superficie del bagno, fino a che vengano assorbito dalla coppella. Finalmente la dose del piombo diminuendo sempre, giunge un istante in cui l'ossido che si produce non può formare che uno strato sottilissimo alla superficie del bagno. Si è allora che si manifesta l'*iride*, fenomeno puramente fisico e della stessa natura della colorazione delle bolle di sapone.

Ne segue, che quando la coppella si raffredda durante il saggio, il fenomeno della combustione del piombo si ferma, ed in luogo di un ossido assai liquido, si forma un ossido mal fuso che la coppella non assorbe punto. Per correggere un saggio freddo, bisogna dunque innalzare la temperatura del forno e mettere dei globetti di carta nella coppella sino a che tutto l'ossido di piombo che vi aderisce sia ridotto. Mantenendo la temperatura, riprende il suo andamento ordinario.

L'argento puro *vegeta* quasi sempre. Alcune tracce di rame distruggono questa proprietà, che è incontrastabilmente dovuta all'ossigeno che l'argento può assorbire sino a tanto che è in fusione e che se ne sviluppa al momento in cui si consolida. Un eccesso di piombo tende dunque a far *vegetare* il bottone del saggio.

Il tempo è ancor esso un fenomeno fisico semplicissimo. È dovuto al calore che si sviluppa nel momento in cui

il bottone passa dallo stato liquido allo stato solido. Molte sostanze, il titanato di soda, per esempio offrono questa proprietà.

In questa operazione, è indispensabile di adoperare del piombo purissimo, o almeno del piombo ben esente d'argento. Il piombo riservato pei saggi porta il nome di *piombo povero*.

2300. Si è riconosciuto da lungo tempo che l'ossida di piombo trasporta seco un poco d'argento allo stato d'ossido nella coppella. In generale, questo effetto, diviene minore o scompare anche quando vi ha del rame ed a misura che la sua proporzione aumenta. La perdita d'argento aumenta al contrario colla dose del piombo. Ecco il perchè è così importante di dosare il piombo con una esattezza che a primo aspetto, sembrerebbe poco necessaria. Ecco anche il perchè si è provato in questi ultimi tempi di cangiare il sistema dei saggi, per ricorrere ad un metodo esente da questa causa d'errori.

Il signor Gay-Lussac, cui è dovuto questo metodo, si è fondato sulla perfetta insolubilità del cloruro d'argento; ma per evitare le filtrazioni e le pesate, si è servito di una soluzione titolata e di un tubo graduato. Ecco l'andamento dell'operazione. Dopo di aver disciolta una gramma dell'argento da saggiarsi nell'acido nitrico, si mette la soluzione in un fiasco smerigliato e vi si versa una soluzione di sal marino, in quantità precisamente eguale a quella che si richiederebbe per far precipitare tutto l'argento che la lega deve contenere. Si scuote fortemente il fiasco per alcuni minuti: tutto il cloruro d'argento si aggomitola e si riassume; il liquore che soprannuota è limpido. Se questo non contiene nè sal marino nè sale d'argento, la lega è buona. Se contiene un eccesso di sal marino, si dosa con una soluzione d'argento titolata che si versa a poco a poco. Se il liquore contiene un eccesso d'argento, si dosafacilmente con una soluzione titolata di sal marino.

Si prenda quindi una quantità di lega che debba contenere 0,500 d'argento, e che dopo d'averla disciolta nell'acido nitrico, vi si aggiunga una soluzione di sal marino pesata con diligenza e contenente 0,27136 di sal marino. la precipitazione sarà completa, se la lega è esatta. Nel caso contrario, resterà un eccesso di sal marino od un eccesso di sale d'argento. Se il sale marino domina, si aggiunga col mezzo di un tubo graduato strettissimo del nitrato d'argento titolato sino a che il liquore ne sia spogliato. Si deduce la quantità d'argento aggiunta da 0,500 ed il resto rappresenta il titolo della lega. Se, si avesse al

contrario un eccesso d'argento nel liquore, vi si verserà una soluzione debolissima di sal marino titolata, col mezzo di un tubo graduato e si sospenderebbe tosto che la precipitazione fosse completa. Aggiungendo allora a 0,500, la quantità d'argento rappresentata dal sal marino aggiunto, si avrebbe il titolo della lega.

Il sistema d'assaggio per via umida, offre grandi vantaggi perchè il metodo precedente non è l'unico e si potrebbero immaginare molti altri più o meno comodi. I saggi per via secca, applicati alle leghe commerciali o monetaria, riposano al contrario sopra un principio fisso che non può più ricevere che miglioramenti assai limitati e quasi tutti ristretti alle dosi del piombo.

3301. Ma d'altra parte, il saggio per via secca si applica ad un grandissimo numero di sostanze che mal si analizzerebbero per via umida se non coll'impiegare dei metodi più lunghi e più complicati.

Per applicare la coppellazione, basta di ridurre da prima l'argento contenuto nella sostanza che si vuole saggiare allo stato di lega d'argento e di piombo, ciò che d'ordinario è facile.

Si trattano i minerali d'argento in diverse maniere, o colla fusione o colla scorificazione. Per la fusione si adopera il flusso nero, il borace ed il litargirio.

Si fondano col flusso non solo le sostanze argentifere contenenti del piombo o degli ossidi di piombo. Quando si opera in tal modo, l'ossido di piombo vien ridotto. Il piombo entra in lega coll'argento e si ottiene una lega che si combina cogli altri metalli inscettivi di riduzione. Vi è del vantaggio nel trattare in tal modo tutti i prodotti argentiferi contenenti dei metalli che passano nella coppella.

Si fondono con un miscuglio di flusso nero e di litargirio le sostanze che non contengono piombo. Si può in questo caso adoperare maggior quantità di litargirio di quella che il flusso nero può ridurre. La quantità del flusso è di due a tre parti; se si aggiunge molto litargirio, si ottiene molto piombo, ciò che rende la coppellazione più lunga; questa precauzione è però utile quando si assaggiano delle sostanze difficilmente fusibili. Si prendono allora da quattro ad otto parti di litargirio ed una o due di flusso nero.

Si fondono col litargirio solo le sostanze che sono capaci di ridurlo; come sono spesso le sostanze argentifere non ossidate. Si adopra bastante quantità di litargirio per ossidare le sostanze che si vogliono separare dall'argento. Il piombo e l'argento messi a nudo si combinano. Con

questo mezzo, si saggiano bene i zolfuri e gli arsenio-zolfuri, perchè l'arsenico, lo zolfo il rame e l'antimonio riducono il litargirio. Laonde, per esempio, quando si tratta del zolfuro d'antimonio argentifero col litargirio, lo zolfo e l'antimonio si ossidano nello stesso tempo, quando vi sia abbastanza litargirio. In generale, conviene mescolare il litargirio con un altro fusso come il borace per rendere le scorie assai liquide. Quando la materia è in piena fusione la si lascia raffreddare e si versa nelle lingottiere. Si rompono le scorie, affine di riconoscere se esse non contengono dei grani. Si coppella in seguito la lega di piombo e d'argento che si è formata.

La maggior parte delle materie procedenti dai lavori d'orificeria possono saggiarsi con otto parti di litargirio ed una di fusso nero. Quando l'argento è allo stato metallico e che non è associato con molti metalli, si può ricorrere al processo della amalgamazione. Si trattano in questo modo le terre procedenti dalle botteghe degli orefici, e si sottopongono all'azione dell'ago calamitato per levarvi il ferro. Si separano poscia i carboni più grossi, indi si polverizza. Si agita la sostanza col mercurio, che amalgama la maggior parte dell'argento; si separa questa amalgama e si distilla per separarne l'argento. Le terre amalgamate contengono ancora dell'argento, e si trattano in un forno a manica. Per riconoscerne la ricchezza, si ricorre al saggio col litargirio. Si prendono due parti di queste terre con quindici di borace e quindici di potassa del commercio. Si riscalda sino a che le scorie siano perfettamente liquide, quindi si lascia raffreddare e si rompe il vaso. Si ottiene un bottone di piombo che contiene l'argento.

Per saggiare le miniere d'argento, si adopera qualche volta del nitro come ossidante. Le galene, le blende ed i zolfuri d'antimonio possono saggiarsi con questo mezzo. L'argento non si ossida. Si adoprano due parti di carbonato di soda e una ed un quarto di nitro per ogni parte di galena: si adopera una parte di carbonato di soda ed una e mezzo di nitro sopra una di zolfuro di antimonio.

Molte combinazioni d'argento possono passarsi direttamente alla coppella con o senza aggiunta di piombo metallico. Il zolfuro d'argento è in questo caso. Ma siccome è assai fusibile, così entra dell'argento nella coppella quando si assaggia da solo. Se si aggiunge del piombo, la coppellazione riesce benissimo.

CAPITOLO XXII.

ORO. COMPOSTI BINARJ E SALINI DI QUESTO METALLO.

3303. **L'**ORO è un metallo noto molto anticamente ; è forse il primo che gli uomini hanno adoperato. Si trova in molte giaciture, e sempre in uno stato che lo rende facile a separarsi con mezzi puramente meccanici.

Questo metallo prezioso possiede delle proprietà che lo mettono al primo posto tra i metalli destinati ad usi delicati. È perfettamente inalterabile nella maggior parte delle condizioni in cui può trovarsi alla superficie del globo ; è notabile pel suo splendore e per la sua malleabilità. È di un giallo rossastro, quando è puro è assai splendente ma meno dell'acciajo e del platino. Quando è ridotto in lamine sottili, è trasparente. L'oro offre allora un colore di un verde azzurrognolo assai intenso. Quando questo metallo è ridotto in polvere finissima, presenta una tinta porpora, che ha fatto admettere da alcuni chimici l'esistenza di un ossido color di porpora d'oro. La polvere color di porpora d'oro si ottiene quando si sottopone un filo d'oro alla scarica di una forte batteria elettrica, oppure quando si espone all'azione del cannello a gas ossigeno ed idrogeno. In entrambi i casi, l'oro si dissipa in una polvere che si depone sui corpi vicini e li colorisce in porpora. Si ha ogni motivo di credere che l'oro è soltanto ridotto in polvere in queste esperienze e che non si ossida in alcun modo.

L'oro è il più malleabile di tutti i metalli. I risultamenti che offre su questo proposito oltrepassano tutto ciò che si può immaginare (716). La sua densità aumenta colla malleatura.

L'oro soffre una forte contrazione nel momento in cui si solidifica, si cristallizza i prismi quadrangolari che si possono mettere allo scoperto, versando fuori la parte liquida nel momento in cui l'oro è a metà solidificato. L'oro non si volatilizza al calore dei forni ordinarj, ma bensì al calore del cannello a gas ossigeno ed idrogeno, a quello delle lenti forti, delle potenti pile, delle scariche elettriche intense.

Gli acidi non hanno azione su di esso, nemmeno quando sono concentrati e bollenti e quando l'oro è molto diviso. Il cloro al contrario, lo discioglie si è pel cloro che si forma che un miscuglio di acido nitrico e d'acido idroclorico può disciogliere l'oro.

Nel commercio, si discioglie l'oro in un'acqua che dicesi acqua regia, composta di 1 parte di acido nitrico e di 4 d'acido idroclorico. Lo zolfo, l'idrogeno zolfurato e gli idrozolfati semplici non intaccano l'oro. Gli idrozolfati solfurati od i pelizolfuri possono disciogliere l'oro, perchè si forma allora un zolfuro doppio di oro e dell'alcali. Il fosforo può combinarsi direttamente coll'oro, del pari che l'arsenico. L'oro può entrare in lega con quasi tutti i metalli. Può disciogliersi nel cloro liquido e nel cloro gassoso, ma a freddo l'azione di quest'ultimo è poco sensibile.

Gli ossidi d'oro vengono ridotti facilmente dal calore e dai corpi combustibili. Non si può riscaldare l'ossido d'oro in un focolare, da cui si sviluppano vapori combustibili senza che si riduca.

§303. Le sostanze che lo contengono sono assai numerose; l'oro è molto diffuso in natura, ma in piccola quantità. Trovasi nei terreni primitivi, intermediari e nei terreni d'alluvione, si presenta specialmente allo stato nativo, e spesso disseminato in altri minerali metallici. Molte sostanze ne contengono un poco; se ne incontra nei minerali d'argento, di rame, nelle blende, nelle piriti e nell'ossido di ferro. L'oro trovasi quasi sempre in combinazione coll'argento. Si conosce inoltre l'oro grafico o telluriuro d'oro e d'argento, l'oro tellurato piombifero o composto di telluriuri d'oro e di piombo, col zolfuro di piombo.

L'oro nativo trovasi in masse qualche volta abbastanza voluminose che chiamansi allora pepiti. Incontrasi più comunemente disseminato in pagliette piccolissime, e spesso cristallizzato in ottaedri. Ha sempre il colore e l'aspetto metallico: e spesso in lega col rame e coll'argento, qualche volta però è puro.

L'oro il più diffuso è quello che è in lega coll'argento. Il signor Boossingault ha stabilito perfettamente che costituisce sempre delle leghe a proporzioni fisse, tra le quali si incontrano più spesso le leghe Ag Au^2 , Ag Au^3 ed Ag Au^6 che le altre. Ecco la composizione di alcune varietà d'oro nativo.

ORO NATIVO.	DEN- SITA'.	FOR- MULA.	COL CALCOLO.		COLL'ESPERIENZA.	
			Oro.	Argent.	Oro.	Argent.
Di Marmato. Giallo pallido	12,666	Ag Au ²	73,40	26,60	73,45	26,48
Di Malpaso. Giallo. Della Trinidad . .	14,706	Ag Au ⁸	88,04	11,96	88,24	11,76
Electrum di Transilvania	"	Ag Au	82,14	17,86	82,14	17,86
Di Santa Rosa-de-Osoo Giallo pallido tendente al verde.	"	Ag Au ²	64,77	35,23	64,00	36,00
Di Ojas - Auchas. Giallo rossastro.	"	id.	id.	"	"	"
Di Bogota.	"	Ag Au ¹²	84,71	15,29		
Argento aurifero di Schlanberg in Siberia.	"	Ag Au ¹²	92,00	8,00	91,69	8,33
	"	Ag ² Au	31,00	69,00	28,00	72,00

Evvi anche una lega nativa d'oro e di palladio ed una d'oro e di rodio.

2304. L'oro fornisce dei mezzi preziosi per la decorazione della porcellana e delle stoviglie. Si applica allo stato metallico, a diversi stati che il calore modifica di tal maniera che l'oro è ridotto, finalmente sotto la forma di porpora del cassio, che non è altro forse che una modificazione dell'oro metallico. Noi diremo alcune parole delle due prime applicazioni.

Si possono distinguere quattro generi di decorazioni ottenute coll'oro allo stato metallico; queste sono le dorature coll'oro in polvere, le dorature coll'oro in conchiglia, il lustro d'oro che si ottiene da strati sottilissimi di questo metallo, e finalmente il *Burgos* che è dovuto all'applicazione dell'oro in istrati ancor più sottili.

Per ottenere l'oro in polvere, necessario alla doratura sulla porcellana, si fa disciogliere nell'acqua fredda del zolfo di ferro. Si filtra la soluzione, e per circa sei pinte vi si aggiungono due oncie d'acido idroclorico per impedire al liquore di intorbidarsi.

Si mette la soluzione di un'oncia e mezzo d'oro fatta col mezzo dell'acqua regia in una grande cucurbita, e vi si versa a poco a poco, ed a piccoli fili, la soluzione del zolfo di ferro. Il liquore si intorbidava ed acquista un colore nerastro. Si continua a versar dolcemente la soluzione di vetriolo sino a che ve ne sia un eccesso e si lascia deporre per 24 ore.

Si decanta in seguito il liquore chiaro, e si fa il saggio di una parte di questo liquore agginngendovi della soluzione di vetriolo per assicurarsi che non contenga più oro in soluzione.

Si raccoglie il deposito; si lava con molta acqua bollente a più riprese sino a che l'acqua esca chiarissima; si mette a parte quest'acqua delle lavature, poichè essa lascia deporre ancora un poco d'oro, a capo di alcuni giorni.

Quando il precipitato è così ben lavato coll'acqua sola, esso ha un color nerastro; per sbarazzarlo del sottozolfato di ferro, si fa bollire coll'acido idroclorico debole per una mezz'ora, indi si decanta, e si lava ancora coll'acqua bollente fino a che non vi resti più affatto d'acido. Quest'oro è allora di un bruno giallo appannato, color di tabacco di Spagna.

Si fa essiccare e si stempra col miele. Bisogna stemperarlo con pochissimo miele e quasi a secco; si lava in seguito tre o quattro volte coll'acqua calda per levarvi il miele.

Per adoperare quest'oro in polvere, bisogna mescolarlo con un sedicesimo di sotto-nitrato di bismuto o con un fondente che si prepara nel modo seguente. Si prendono tre parti di litargirio, sei di sabbia, una di sale di soda, due d'antimonio diaforetico. Si fa fondere il tutto, si cola, si macina, e se ne metta un ventiquattresimo coll'oro.

Quando l'oro è così preparato, si attacca alla porcellana con un mordente grasso, indi si fa passare il pezzo al fuoco. Il mordente si abbruccia, il fondente entra in fusione e l'oro si attacca al pezzo. Ecco la composizione del mordente. Si prendono quattro parti di asfalto, sei di essenza di trementina, tre d'olio cotto. Si mescolano bene queste tre sostanze insieme col pestello in un mortaio; si mette il tutto in una terrina od in un vaso di terra iaverniciata, e si fa bollire a lento fuoco rimescolando con un bastone sino a che l'asfalto sia fuso. Allora si mettono due parti di litargirio in un nodo di tela attaccato all'estremità di un piccolo bastone; se ne fa uso per rimescolare la materia che si fa bollire per un quarto d'ora. Si ritira allora il vaso dal fuoco e si lascia raffreddare. Questo mordente ha la consistenza convenevole quando dopo il suo raffreddamento, possiede quella del miele liquido e del siruppo un poco spesso; se è troppo spesso, si diluisce con un poco di essenza di trementina; se troppo liquido si fa bollire per ispessirlo di più.

Per adoperare l'oro, si applica con un pennello sulla porcellana il mordente grasso, il più sottilmente che si può. Si lascia essicare per tre quarti. Si ha d'altra parte

L'oro preparato e macinato col suo fendente. Se ne prende con un pennello di peli di Tasso, si fa passare sui luoghi che hanno ricevuto il mordente, il quale ritiene la quantità d'oro necessario; si fa riscaldare un poco il pezzo, per rammolire sufficientemente il mordente. Quest'oro può essere applicato alla porcellana col pennello facendo uso dell'essenza di trementina come si usa per i colori ordinari da muffola.

L'oro in conchiglie è ancor esso un oro assai diviso che si suole porre in istrati sottili o nelle conchiglie. È preparato coll'oro puro battuto in foglie.

Si macinano queste foglie d'oro sopra un vetro con del miele. Un uomo esercitato in questo lavoro può macinare due onze di quest'oro al giorno. Quando l'oro è macinato si mette in un vaso con acqua ben calda, e si agita per disciogliere tutto il miele. In questa operazione, la maggior parte dell'oro nuota nel liquore a causa della sua grande tenuità, si decanta quest'acqua carica d'oro il più fino lasciando al fondo del vaso quello che lo è meno; si continua questa lavatura col decantare, sino a che tutto il miele sia levato.

Si lascia deporre l'oro delle acque di levatura; si decanta l'acqua chiara; si fa indi asciugare sopra un bagno di sabbia.

In luogo del miele, si possono adoperare altre sostanze che inspessiscono per macinare l'oro in conchiglie. Si fa uso qualche volta di una soluzione di gomma arabica che abbia la consistenza di un siroppo spesso.

Quando si vuole adoperare l'oro in conchiglie, si macina di nuovo con gomma arabica d'una consistenza di siroppo spesso. Si mettono sopra due gramme d'oro in circa due o tre gocce di questa soluzione di gomma. Il miscuglio d'oro e di gomma deve essere spesso e tenace.

Quest'oro può adoperarsi puro sulla porcellana tenera; ma per la porcellana dura, vi si aggiungono gli stessi fondenti che pel precedente.

Lo smalto dalla doratura d'oro in conchiglia è assai più bello di quello dell'oro precipitato; ed al contrario, il brunito di quest'ultimo è assai più bello di quello del primo.

Protossido d'oro.

2305. Quest'ossido è verde carico e poco permanente; si riduce in contatto della luce e non forma sali. Gli acidi lo trasformano in deutossido ed in oro metallico. Per ottenerlo si decompone il protocloruro d'oro colla potassa caustica diluita con acqua. Quest'ossido è un poco solubile nella potassa; ma dopo qualche tempo, si depone dell'oro metallico nella soluzione, e vi si forma dell'aurato di potassa. Il protossido d'oro contiene:

2 at. oro	2586	96,13
1 at. ossigeno	100	3,87
	2686	100,00

Perossido d'oro. — Acido aurico.

2306. Il perossido d'oro è di color bruno carico. Il calore lo decompone con somma facilità. Sotto l'influenza della luce diretta, si riduce anche prontamente. Le sue proprietà chimiche sono attualmente ben note, dietro una serie di esperienze dovute al signor Pelletier. Esse hanno provato che quest'ossido fa le funzioni di acido assai più facilmente che non quelle di base.

Può combinarsi coll'acqua e forma un idrato giallo rossastro.

L'acido nitrico concentrato ne discioglie qualche poco; la dissoluzione viene precipitata dall'acqua. Quando l'acido nitrico è diluito non ne discioglie. L'acido zolforico ne discioglie poco, e l'acqua ne precipita l'oro allo stato metallico. L'acido idroclorico, idriodico lo trasformano in cloruro o ioduro d'oro. Gli acidi vegetabili riducono il perossido d'oro. L'acido ossalico lo riduce con sviluppo d'acido carbonico. L'ossido d'oro, recentemente preparato, si combina bene coi borati e coi silicati; e li colorisce con una tinta di rubino.

Si ottiene col far precipitare il percloruro d'oro con una base potente, ma è difficile di averlo puro. Bisogna decomporre questo percloruro colla magnesia caustica o coll'ossido di zinco; si fa un surato di magnesia o di zinco, che si lava; indi si tratta questo surato coll'acido nitrico il quale discioglie la base dell'aurato e mette l'ossido d'oro in libertà; se l'acido nitrico è debole, si ottiene dell'idrato d'oro, se concentrato, dell'ossido anidro.

Il perossido d'oro contiene:

2 at. oro	2486,0	89,23
3 at. ossigeno	300,0	10,77
	2786,0	100,00

Il perossido d'oro si unisce con tutte le basi, eccetto che coll'ammoniacca, che produca con lui dei fenomeni particolari e notabili.

Gli aurati alcalini sono solubili nell'acqua, e divengono

gialli, quando si saturano coll'acido idroclorico che li trasforma in cloruri doppi.

Gli aurati delle basi insolubili, non si disciolgono nell'acqua. Si ottengono col decomporre il cloruro d'oro con un eccesso di queste basi; l'ossido d'oro che è posto a nudo si combina colla base precipitata.

Protocloruro d'oro.

2307. Il protocloruro d'oro è di un color giallo pallido, poco permanente, ed insolubile nell'acqua. Quando si decompone col calore, si trasforma in oro puro ed in cloro che si sviluppa; la loco opera la decomposizione. Trattato coll'acqua calda, si decompone in oro metallico ed in percloruro d'oro. È difficile di prepararlo puro. Si riscalda d'ordinario il percloruro sino ad un certo punto verso 200 incirca; si depone dell'oro se si va troppo oltre. Val meglio di riscaldare meno e di trattarlo coll'acqua fredda, la quale non discioglie che il percloruro.

Questo composto contiene

1 at. oro	1243,00	84,9
1 at. cloro	221,32	15,1
	1464,32	100,0

Percloruro d'oro.

2308. Il percloruro d'oro è di color rosso bruno carico. È più stabile del precedente. Può essere fuso senza decomposizione; è deliquescente. La sua soluzione è di color giallo rosso. Il suo sapore è acerbo, misto d'amaro.

Il protocloruro d'oro contiene

1 at. oro	1243,00	65,1
3 at. cloro	663,96	34,9
	1906,96	100,0

Si discioglie benissimo nell'acido idroclorico, e forma allora un idroclorato di cloruro. Questa soluzione di oro giallo d'oro costituisce l'idroclorato d'oro ordinario, quale si ottiene coll'acqua regia. Questo idroclorato di cloruro d'oro evaporato convenientemente e raffreddato, si cristallizza in aghi di color giallo d'oro. Riscaldato moderatamente, l'acido idroclorico si sviluppa, e rimane del percloruro: se

si riscalda più fortemente, si forma del protocloruro e dell'oro metallico, nello stesso tempo che si sviluppa del cloro. Riscaldando di più, si sviluppa ancora del cloro e rimane dell'oro spongoso ed appannato. Si sublima sempre un poco di cloruro d'oro.

L'oro viene precipitato da questa soluzione da molti corpi che lo ritornano allo stato metallico; come dall'idrogeno, dal carbone, dal fosforo e dai metalli.

Queste soluzioni macchiano la pelle in porpora, perchè si forma un precipitato d'oro metallico assai diviso in contatto della pelle. I sali di protossido di ferro, di protossido di stagno e di protossido di mercurio le decompongono completamente. Quando si versa del protosolfato di ferro in una soluzione d'oro, la soluzione diviene verde carica, indi azzarra, e finisce col divenire scolorata a misura che l'oro assai diviso si depona. Se è diluita, diviene tutto ad un tratto azzarra. Il precipitato consta di oro metallico, suntuoso, e rassomiglia all'opera bruna. Il nitrato di protossido di mercurio precipita le soluzioni d'oro in grigio nerastro; il precipitato è un miscuglio di protocloruro di mercurio e d'oro assai diviso, quando il nitrato è in eccesso; ma se è il cloruro d'oro che domina, il precipitato consta di oro puro. Questo effetto si concepisce facilmente, poichè il cloruro d'oro è ridotto dal calomelano, che passa allo stato di sublimato corrosivo togliendovi il cloro. Finalmente, i sali di protossido di stagno formano in queste soluzioni un precipitato bruno. In certe circostanze, questo precipitato diviene violetto o rosso e costituisce allora la porpora del Cassio.

L'etere zolforico agisce assai nettamente sulla soluzione d'oro. Agitata coll'etere, si separa in due liquidi, l'uno inferiore che non contiene più oro, ma soltanto dell'acqua e dell'acido idroclorico; l'altro superiore che è l'etere, contiene tutto l'oro allo stato di cloruro. Questo etere, carico di cloruro d'oro, reagisce alla lunga su di esso; ne risulta dell'acido idroclorico e dell'oro assai diviso, che rimane in sospensione. Questo liquore era assai stimato altre volte e forma ciò che chiamavasi oro potabile. L'oro di questa soluzione si separa spontaneamente in piccoli cristalli e lo si ottiene purissimo.

Si adopera la soluzione d'etere per indorare l'acciaio. Si immergono nella soluzione gli oggetti da indorarsi, indi si immergono nell'acqua, e finalmente si puliscono. Questa doratura non è molto solida, essendo lo strato d'oro sottilissimo e soltanto sovrapposto.

L'alcool scioglie pure il cloruro d'oro, ma la soluzione

è meno alterabile: si può distillarla senza reazione. L'acido si volatilizza ed il cloruro d'oro si trova intatto.

L'acido ossalico disciolto riduce il cloruro d'oro, ma la riduzione è lentissima. Gli ossalati alcalini nentri ne operano al contrario la riduzione completa in meno di un'ora; l'oro si depone, e si ottiene del gas carbonico. L'acido citrico, l'acido tartarico esercitano poca azione su questo corpo, ma i loro sali neutri alcalini riducono l'oro in poco tempo senza sviluppare del gas carbonico. L'acido acetico non agisce affatto; ma gli acetati ne operano la decomposizione con lentezza.

L'azione degli acidi organici sull'ossido d'oro, quella dei loro sali sul cloruro d'oro, mostrano abbastanza quanto sia debole la tendenza di questi corpi a far le funzioni di basi; ma i risultamenti seguenti gettano maggior luce ancora sulla sua vera tendenza chimica.

Se si versa del nitrato d'argento nel cloruro d'oro, si ottiene un deposito giallo abbondante; ed il liquore non contiene che dell'acido nitrico. Il precipitato contiene del cloruro d'argento e dell'ossido d'oro. Bisogna che, la tendenza che l'acido nitrico e l'ossido d'oro hanno ad unirsi sia ben debole perchè l'ossido si precipiti in tal modo.

Proust ha veduto ancora che il nitrato di perossido di mercurio versato in una soluzione di cloruro d'oro, precipita l'ossido d'oro. In questo caso il sublimato corrosivo che si forma resta disciolto coll'acido nitrico. Il precipitato giallo che si ottiene non è però ossido d'oro puro, ma contiene del cloro e del mercurio e costituisce probabilmente una combinazione che meriterebbe di essere studiata di nuovo.

Tutti i sali che possono cedere la loro base al cloro ma agirebbero senza dubbio nell'egual modo. Dal che ne segue che il nitrato di perossido di stagno, quando fa parte delle sostanze adoperate, deve avere un'azione analoga nella preparazione del precipitato porpora del Cassio.

Il cloruro d'oro è un cloruro acido dotato al maggior grado della facoltà di combinarsi coi cloruri alcalini, per formare dei composti doppi assai più stabili di lui. Laonde, è sempre sotto forma di cloruro d'oro e di sodio che si adopera in medicina nella cura delle malattie veneree.

2309. *Cloruro d'oro e di potassio.* Questo sale si cristallizza ora in prismi molto striati, tagliati dritti all'estremità, ora in tavole esagoni. Il loro colore è giallo ranciato. Sfioriscono celeremente all'aria secca. I più grossi perdono il loro splendore, divengono color giallo di cedro, e cadono in polvere al più leggiero movimento. I più striati conservano il loro aspetto, ma cadono in polvere quando si toe-

cano. A 100.^o c. perdono tutta l'acqua che trovasi con essi combinata chimicamente senza che si sviluppi nello stesso tempo del cloro. Il sale, sfiorito, si fonde al calore e dà del cloro; non se ne separa però oro metallico. La massa rimane liquida, e forma un sale doppio, che contiene del protocloruro. Questo nuovo sale allo stato di fusione, è nero per riflessione, ma trasparente e di un bruno carico per trasmissione attraverso i lembi sottili. L'acqua lo decompone, riproduce il cloruro doppio ordinario, separa una parte del cloruro di potassio e lascia dell'oro metallico. L'acido idroclorico non può egualmente disciogliere il nuovo cloruro senza decomporlo.

Il cloruro d'oro e di potassio contiene

	1 at. cloruro di potassio	17,566
2 at. clor. d'oro	2 at. oro	46,827
	6 at. cloro	25,014
	10 at. acqua	10,593
		100,000

Cloruro d'oro e di sodio. Questo sale si cristallizza in prismi di color rosso ranciato, e non può abbandonare la sua acqua di cristallizzazione senza perdere il cloro che fa parte del cloruro d'oro che contiene:

	1 at. cloruro di sodio	14,68
2 at. clor. d'oro	2 at. oro	26,57
	6 at. cloro	49,75
	8 at. acqua	9,00
		100,00

Bonsdorf si è assicurato che il cloruro d'oro forma dei composti ben definiti con tutti i cloruri basici. In generale sono solubili, cristallizzabili, deliquescenti e contengono tre volte più cloro nel cloruro d'oro che nel cloruro basico stesso.

Ioduro d'oro.

2310. Pelletier ottiene l'ioduro d'oro col far bollire dell'oro assai diviso con dell'acido idriodico iodurato. Si forma dell'ioduro d'oro che si discioglie e che si mette in libertà coll'aggiungere dell'acido nitrico per decomporre l'acido

idriodico, e facendo bollire per espellere l'iodo. Si prepara ancora col mezzo del ioduro di potassio e del cloruro d'oro; bisogna ancora espellere l'eccesso di iodo colla ebollizione. Questo ioduro è giallo di cedro, splendente, cristallino, insolubile. Si decompone al di sotto di 150.* Gli alcali agiscono su di lui, come sull'iodo. L'oro è messo in libertà. È difficile senza dubbio di ottenerlo senza miscuglio d'oro. Laonde Pelletier ne ha ritirato 66 per 100 d'oro.

Questo ioduro contiene

1 at. oro	1243	61,2
1 at. iodo	789	38,8
	2032	100,0

Per procurarsi questo proto-ioduro d'oro ben puro, bisognerebbe trattare il protocloruro d'oro coll'acido idriodico.

Zolfuro d'oro.

2311. Questo zolfuro è bruno, senza splendore; si decompone facilmente col calore e lascia dell'oro purissimo. Questo zolfuro allo stato nascente, può disciogliersi nei zolfuri alcalini. Gli alcali producono un zolfuro doppio d'oro e del metallo alcalino e si ottiene dell'oro metallico.

Si ottiene col decomporre il percloruro d'oro coll'idrogeno solfurato. Si può anche produrre un zolfuro doppio d'oro e d'alcali per via secca, col riscaldare lo zolfo, l'oro e l'alcali. La combinazione doppia che si forma è solubile nell'acqua, e la sua soluzione trattata con un acido lascia sviluppare dell'idrogeno, mentre si precipita del zolfuro d'oro.

Il zolfuro d'oro contiene

2 at. oro	2486,00	80,47
3 at. zolfo	603,48	19,53
	3089,48	100,00

La solubilità del zolfuro d'oro nei zolfuri alcalini era nota agli antichi chimici; Stahl spiegava in tal modo come Mosè abbia potuto disciogliere il vitello d'oro. Questo zolfuro ha delle applicazioni più utili.

Si è sempre col zolfuro d'oro che si ottiene il lustro detto *Burgos* che si applica sopra un grande numero d'oggetti di stoviglie; ma il processo adoperato per la pre-

parazione del zolfuro non è indifferente. Ecco quello in uso da lungo tempo. Si prende una parte d'oro io polvere, tre parti di potassa del commercio e nove parti di zolfo, si triturano bene queste tre sostanze. Si fa arroventare il crocinolo, vi si proietta il miscuglio suindicato. Si chiude il crocinolo, si lascia fondere la sostanza e la si cola fuori.

Si fa allora disciogliere nell'acqua; la soluzione è verde, e se vi si versasse tosto dell'acido nitrico od acetico, si produrrebbe un precipitato giallo che non sarebbe di un buon uso. Ma lasciandola all'aria, si fa spontaneamente un precipitato di un bel verde, e la soluzione diviene gialla. Allora gli acidi vi producono un precipitato di un bruno di fuliggine che si raccoglie sopra un filtro, che si lava con diligeza e che si macia coll'essenza, aggiugnendovi $\frac{1}{8}$ od $\frac{1}{10}$ di sotto nitrato di bismuto, al quale si può unire anche un poco di borace.

Questo miscuglio si applica col pennello sottilissimo, a strati successivi. Si cuoce al fuoco del carmino. Bisogna evitare che si introducano delle sciotille, e specialmente aver presente che si sviluppa dell'acido zolforoso in abbondanza durante la sua cottura, ciò che potrebbe nuocere ai pezzi che si volessero porre nello stesso forno.

È probabile che questo processo, che venne applicato con vantaggio a Parigi sulla porcellana, sia anche quello di cui si fa uso in Inghilterra, ed altrove per le stoviglie comuni. Almeno se ne è fatto uso egualmente a Parigi collo stesso vantaggio. Si applica il zolfuro puro e senza fondente sulle stoviglie colorate a coperta trasparente e piombifera, dopo d'averlo macinato coll'essenza.

Si è trovato del vantaggio nel preparare il zolfuro d'oro con un processo più corretto, che consiste nel trattare una soluzione acquosa di cloruro d'oro molto diluita, vale a dire contenente una gramma d'oro per litro, col mezzo di una soluzione di zolfuro di potassio. Bisogna che il precipitato di zolfuro d'oro sia di un colore bruno cioccolata. Si è osservato che il *burgos* riesciva meno bene se era più giallo, ciò che si attribuisce alla presenza di un eccesso di zolfo procedente dall'uso di un polisolfuro di potassio. Si trova egualmente che il processo non ha un compiuto successo quando il zolfuro ottenuto è di un colore troppo bruno, ciò che si attribuisce alla presenza di un eccesso di cloruro d'oro che ha potuto fornire dell'oro ridotto. È dunque essenziale di saggiare le dosi, che è difficile di precisare a causa della incostanza del zolfuro di potassio che si adopera. Ma una volta prevenuti degli sbagli, riesce facile di prevederli e di evitarli.

Fosforo d'oro.

2312. Il fosforo d'oro è bianco giallastro; la sua struttura è bruna; si decompone in parte col calore ed intieramente coll'arrostitura. Si ottiene direttamente per via secca. Si può anche prepararlo col far passare una corrente d'idrogeno fosfurato in una soluzione d'oro. Si precipita allora una polvere bruna che mi è sembrato consistere spesso di oro metallico. Io credo però che quando la soluzione d'oro è molto diluita, e che si versa a gocce a gocce in una soluzione d'idrogeno fosfurato, si forma un fosforo d'oro. Bisogna conservare un eccesso d'idrogeno fosforato nel liquore poichè il cloruro d'oro decompone il fosforo d'oro.

Arseniuro d'oro.

2313. L'arseniuro d'oro si ottiene col riscaldare l'arsenico colle foglie d'oro; quando si riscalda dolcemente, i vapori arsenicali circondano l'oro e vi si combinano. Questo arseniuro è grigio metallico ed è molto fragile; si decompone facilmente colla arrostitura e non rimane arsenico nell'oro.

L'arsenico rende l'oro assai fragile. 1/900 d'arsenico basta per fargli perdere della sua malleabilità, ma il metallo non cangia d'aspetto, 1/240 lo rende grigio, e fragile.

Oro fulminante.

2314. Si conoscono sotto questo nome due combinazioni distinte.

La prima si ottiene col mettere il perossido d'oro in digestione coll'ammoniaca caustica. Acquista un colore uliva carico. Essiccato a 100°, dà una polvere notabilmente fulminante col calore, colla percossa o col più lieve strofinamento, 100 parti di ossido d'oro ne forniscono 120 d'oro fulminante. Un calore vicino a quello in cui detona, gli fa perdere la sua proprietà fulminante, quando sia continuato a lungo. Gli acidi non hanno che poca azione su di lui, ad eccezione dell'acido idroclorico. Questa circostanza ci spiega come accada che l'ossido d'oro messo in contatto coi sali ammoniacali, possa levarvi l'ammoniaca e mettere i loro acidi in libertà. Possiede del resto, le principali proprietà del composto seguente.

Il primo contiene evidentemente dell'azoturo d'oro, dell'ammoniaca e dell'acqua. Contiene:

		Calcolato.	Trovato.
Azoturo . . .	2 at. oro	77,6	76,1
	2 at. azoto	11,0	9,0
Animoniaca . .	2 at. azoto		
	6 at. idrogeno	2,3	14,9
Acqua	6 at. idrogeno		
	3 at. ossigeno	9,1	
		100,0	100,0

Il secondo composto è noto più generalmente. È quello che si ottiene col versare dell'ammoniaca in una soluzione di cloruro d'oro. Si forma un precipitato fioccoso giallo rossastro che si può raccogliere sopra un filtro, lavare coll'acqua calda ed essiccarne a 100.° senza timore. Questo composto detona colla percossa e collo strofinamento, ma meno facilmente del precedente. Detona a 140.° con violenza deprimendo o lacerando le lamine di rame sulle quali viene posto comunemente, per farlo detonare. Un decigramma di quest'oro fulminante produce una esplosione simile a quella di una pistola. Quando viene posto in un vaso metallico assai forte, e si chiude l'apertura con una vite, la decomposizione col fuoco si opera senza esplosione. Può tutt'al più accadere che il vaso si fenda ed allora i gas sfuggono per la fenditura. Posto in una pistola, l'oro fulminante move appena la palla ed agisce con assai minore efficacia della polvere di schioppo. Mista colla silice colla calce o con qualunque altra polvere inerte, si decompone senza esplosione, purchè il miscuglio sia ben intimo. Fornisce dell'acqua, dell'azoto, dell'ammoniaca e lascia per residuo una polvere di color porpora vivo che contiene dell'oro molto diviso. Misto collo zolfo si decompone senza esplosione e lascia dell'oro in polvere. Gli ossidi di rame e di piombo lo distruggono senza detonazione. L'acido idroclorico lo discioglie e forma dell'idroclorato di ammoniaca e d'oro. L'idrogeno zolfurato lo decompone; forma del zolfuro d'oro e dell'idrozolfato di ammoniaca.

Sembra che quando si versa dell'ammoniaca nel cloruro d'oro, il primo risultamento consiste in una combinazione di questi due corpi, dal che ne risulta un cloruro ammoniacale. Ma quasi subito, l'eccesso di ammoniaca reagendo sul cloruro d'oro, lo trasforma in un azoturo che rimane unito all'ammoniaca e produce così un azoturo ammoniacale simile al precedente. Siccome il cloruro ammoniacale sembra dotato di una discreta stabilità, si richiedono delle

lavature sommamente prolungate e fatte con acqua carica di ammoniaca per fare scomparire tutto il cloro del precipitato. Ecco la composizione di un oro fulminante preparato senza questa precauzione:

Oro. . . .	73,0
Azoto. . .	9,8
Cloro. . .	4,5
Idrog. . .	2,2
Ossig. . .	10,5
	100,0

Porpora del cassio.

2315. Si dà il nome di precipitato porpora del cassio ad un deposito che si forma, quando si mescola una soluzione di sali misti di stagno con una soluzione d'oro.

La composizione del precipitato porpora e la sua natura meritano qualche attenzione. I suoi usi notabili hanno fissato su di esso l'attenzione dei chimici i più celebri. Si adopera in fatti nella pittura sulla porcellana, nella pittura sul vetro, per produrre i colori porpora, i rosa ed i violetti.

Ecco come viene preparato:

Si fa disciogliere dell'oro fino in un'acqua regia formata di una parte di acido idroclorico e due d'acido nitrico. Disciolto l'oro, si diluisce il liquore con acqua e si filtra, e dopo la filtrazione si diluisce con molt'acqua.

D'altra parte si prepara con molta cura una soluzione di stagno nell'acqua regia debole, preparata con una parte di acido nitrico diluito in due parti d'acqua pura, cui si aggiungono trenta gramme di sal marino per ogni kilog. d'acido debole. Quest'acqua regia serve a disciogliere lo stagno di Malacca ben puro ed in grani od in foglie; se ne getta al principio un piccolo pezzo nell'acido e quando è disciolto se ne aggiunge un altro, e così di seguito sino a che la soluzione sia di un giallo chiaro. Bisogna che questa operazione si faccia in un luogo fresco e molto lentamente. La soluzione essendo finita, si filtra e si diluisce con acqua.

Allora si fa precipitare la soluzione d'oro con quella di stagno; ma bisogna osservare molte precauzioni.

In generale si diluisce con acqua la soluzione d'oro e vi si aggiunge a goccia a goccia la soluzione di stagno, diluita essa stessa con circa 100 volte il suo volume d'acqua. Tutti gli artisti sono d'accordo su questo punto che ad

ogni operazione bisogna determinare a tentone le proporzioni d'acqua da adoperarsi; si dà la preferenza a quelle che forniscono il più bel colore. Gli uni versano la soluzione d'oro in quella di stagno, gli altri versano la soluzione di stagno in quella d'oro. Tutti ricorrono all'effusione, goccia a goccia, agitando continuamente. Ma malgrado le cure che si usano nell'eseguire il miscuglio, i risultamenti sono meno sicuri col primo metodo che col secondo.

Le dissoluzioni essendo diluite colle quantità convenienti d'acqua, si pone in un grande vaso la soluzione d'oro, vi si fa radere goccia a goccia, la soluzione di stagno, si agita continuamente e si cessa tosto che il liquore prende la tinta d'un grosso vino rosso.

Si lascia riposare il liquido, e ben tosto, vi si formano dei grossi fiocchi porpora che si riuniscono in fondo del vaso. La precipitazione però della porpora non ha luogo che in quanto l'acqua ritenga qualche sale in soluzione; nel caso attuale, vi è del nitrato di ammoniaca e del nitrato di soda che determinano la precipitazione. Se il processo adoperato non desse luogo a dei sali alcalini, si aggiungerebbe una soluzione di sal marino; la precipitazione accaderebbe tosto.

Quando il precipitato porpora è ben riunito, si decanta l'acqua soprannotante. Si lava a più riprese per decantazione; finalmente si raccoglie sul filtro. Quando è in gelatina, si macina col suo fondente, quindi si fa essicare il miscuglio (1518.)

La porpora del cassio si forma sempre quando si fa precipitare una soluzione d'oro con un miscuglio di protocloruro, e di bicloruro di stagno, oppure con una soluzione nitrica di stagno, come quella di cui si è descritta la preparazione. La sua formazione esige abbastanza sale di protossido di stagno da ridurre l'oro ed in oltre una quantità eguale di stagno allo stato di sale di perossido per lo meno.

I sali di protossido di stagno puro non producono giammai la porpora del cassio; danno un precipitato bruno e spesso anche dell'oro assai diviso sotto la forma azzurra o verde che affetta in simil caso. Riconducono allo stesso stato la porpora del cassio ben preparata e la fanno passare al fulvo od al bruno. I sali di deutossido di stagno puro non hanno azione sulle soluzioni d'oro. Fanno passare al violetto la porpora del cassio.

Le soluzioni d'oro non agiscono sulla porpora del cassio che pel loro eccesso d'acido.

Questi diversi risultamenti spiegano e danno ragione della

maggor parte delle precauzioni poste in uso, per la preparazione della porpora del cassio.

Proust ha studiato con diligenza questo composto notabile ed ha stabilita che l'oro non poteva essere considerato allo stato di semplice miscuglio. In fatti, macinato col mercurio, non dà la più piccola traccia di amalgama. Messo in contatto coll'ammoniaca, si discioglie tasto e la colorisce di una tinta porpora viva ed intensa. Questa soluzione può essere diluita con acqua e filtrata più volte senza che si alteri l'abullizione, espellendo l'ammoniaca, fa ricomparire la porpora. Gli acidi saturando l'ammoniaca precipitano la porpora. Questi fatti sono decisivi e dimostrano che la porpora non può essere considerata come un miscuglio che contenga dell'oro molto diviso.

L'acqua regia debole intacca la porpora del cassio; discioglie l'oro e l'ossida di stagno. Ma, quando la porpora è stata calcinata, essa non discioglie che l'oro ed intacca appena l'ossido di stagno. La porpora, messa in contatto coll'acido idroclorico, dà dell'oro e del percloruro di stagno; ma l'effetto è lento. L'acido nitrico vi taglia un poco di stagno, avvisa la sua tinta, ma non la riduce giammai allo stato d'oro puro; discioglie ad un tempo il perossido di stagno ed un poco d'oro. L'acido zolfarico agisce ad un di presso nell'egual modo.

La porpora del cassio è un idrato, ma può perdere la sua acqua senza soffrire altri cangiamenti nella sua composizione. Questa è stata esaminata da diversi chimici che sono lungi dall'essere d'accordo tra loro.

	Proust	Oberkampff.		Buisson.	Berzelius.
	Bel porpora.	Bel porpora.	Assai violetto.	Bel porpora.	Bel porpora.
Oro	24	79,4	40	28,5	28,35
Acido stannico	76	20,6	60	65,9	64,00
Cloro	0	0,0	0	5,2	0,00
Acqua	0	0,0	0	0,0	7,65
	100	100,0	100	99,6	100,00

Oberkampff non ha al certo operata sopra porpore preparate convenientemente.

Sembra che il signor Buisson abbia fatto l'analisi di una porpora mal lavata. Ciò non ostante, nulla impedisca che il precipitato porpora al momento della sua formazione, non contenga dell'ossicloruro di stagno; è certo soltanto che questo viene decomposto dalle lavature e che la porpora ben lavata non contiene più cloro.

La porpora del cassio secca è dunque un composto contenente 30 d'oro e 70 d'acido stannico per 100. Resta a sapersi in quale ordine gli elementi sono combinati.

Macquer ha fatto pel primo un'osservazione da cui derivò più tardi l'opinione adottata da alcuni chimici. Ammettendo che questo stato di porpora d'oro non è ben noto, osserva che l'oro assai diviso si presenta sempre col un colore porpora. Pronst, che sapeva benissimo che gli antichi chimici ricavavano dei colori porpora da molte preparazioni d'oro che non possono dare che dell'oro assai diviso, inclina in favore di questa opinione, ritenendo però che vi sia una differenza immensa tra l'oro il più diviso che sia possibile e quello contenuto nella porpora del cassio. Lo crede dunque ritrovarsi ad uno stato di combinazione particolare; ma nelle idee attuali, l'oro non può incontrarsi che allo stato di ossido, poichè nulla ci indica la possibilità di unire un ossido con un metallo. Oberkampf adotta ad un di presso l'opinione di Proust.

In questi ultimi tempi Buisson ha cercato di dimostrare che l'oro nella porpora del cassio si trovasse allo stato metallico; ma Robiquet ha sostenuto l'opinione contraria. Queste discussioni si aggirano sopra una mala intelligenza. In fatti nessuno contrasta la possibilità di ottenere dei colori porpora coll'oro assai diviso. I porpora prodotti dall'oro fulminante dal zolfuro d'oro, ecc. ce lo attestano. Ma sembrami che queste porpore non siano solubili nell'ammoniaca, e questo è ciò che caratterizza la porpora del cassio e la mette in una classe a parte.

La porpora del cassio può essere considerata sotto due aspetti; come un miscuglio di stannato e di aurato di protossido di stagno, oppure come uno stannato doppio di protossido di stagno e di un ossido d'oro particolare. Quest'ultima opinione sembrami la più verisimile. Ecco del resto, come si può esprimere la sua composizione nelle diverse ipotesi:

Oro ed acido stannico. . . . $Si^6 O_{12} + Au^3$

Stannato ed aurato di protoss. $St^3 O_6, St^3 O_3 + Au^3 O^3 St O.$

Stannati d'oro e di stagno. . $St^3 O_4, St^3 O_2 + St^3 O_4, Au^3 O^3$

La porpora idrata contiene inoltre $H^{12} O_6$.

Risulta da ciò, che se si vuole produrre una porpora costante, bisogna adoperare 2 at. di percloruro d'oro 3 at. di percloruro di stagno, avendo cura di operare colle precauzioni prescritte più sopra. È evidente che se la composizione della porpora del cassio varia, ciò

dipende dalle proporzioni. Un eccesso di protocloruro di stagno vi introduce dell'oro metallico; un eccesso di percloruro di stagno vi introdurrebbe dell'acido stannico. Un eccesso di acido metterebbe dell'oro a nudo, ec.

Se rimane ancora qualche incertezza sulla natura dell'ossido d'oro che fa parte della porpora del cassio, questa incertezza è ancora assai maggiore, per ciò che riguarda lo stato degli elementi nella porpora adoperata come colore e riscaldata a rosso con un fondente. Questa è la male intelligenza di tutte le discussioni. Se evvi un ossido d'oro nella porpora ordinaria, quest'ossido resiste egli all'azione di un calor rosso? Io non vorrei certamente decidere in proposito prima che siano state fatte delle esperienze dirette su questa materia. Ma è evidente che ammettendo la composizione che io suppongo nella porpora del cassio, si può credere che questa porpora esposta al fuoco si converta in oro assai diviso ed in acido stannico. In tal caso, il color porpora che fornisce ai pittori, finirebbe coll'essere simile a quella che si può ottenere coll'oro assai diviso col mezzo di qualunque altro metodo.

LEGHE D'ORO.

2316. È possibile che l'oro formi col potassio una combinazione analoga a quella del rame. Black assicura che riscaldando a lungo l'oro col carbone gli si fa acquistare il bel colore giallo che a Venezia si dà ai zecchini.

L'oro ed il manganese possono formare lega. Non può entrare di più di 12 centesimi di manganese nella lega che è di un grigio metallico, fragile, granulare e poco fusibile.

Il ferro e l'oro formano lega facilmente, e la lega è difficile a decomporci; se ne fa quindi uso per formare dell'oro di diversi colori. La lega che contiene $\frac{1}{12}$ di ferro è giallo pallida, quella che ne contiene da $\frac{1}{5}$ sino ad $\frac{1}{6}$ è di color giallo grigio; finalmente la lega di 3 o 4 di ferro sopra 1 d'oro è di un grigio bianco, durissima. Queste leghe acquistano la tempra e possono fornire degli attrezzi taglienti.

Sembra che l'oro possa entrare in lega col cobalto e col nichel. Queste leghe sono fragili.

L'antimonio e l'oro si combinano facilmente e direttamente; il color giallo dell'oro ne è indebolito. Queste leghe sono assai fragili; non vengono decomposte dal calore, ma lo sono quasi completamente dalla torrefazione.

Lo stagno e l'oro entrano in lega facilmente; possono risul-

tare alcune leghe che sono duttili, ma il loro colore è pallido od anche affatto bianco. Quando vi è 10 o 12 per 100 di stagno, le leghe sono fragili. Il signor Mercadieu avendo sottoposte queste leghe all'azione dell'acido nitrico ha osservato che l'oro prendeva lo stato di porpora del Cassio; bisogna per questo far uso di una lega ricchissima di stagno. L'acido idroclorico, al contrario, discioglie lo stagno e lascia l'oro assai diviso,

Lo zinco e l'oro formano delle leghe fragili; ve ne sono di dure ed atte a ricevere un bel pulimento.

Il bismuto forma coll'oro delle leghe fragili. Basta di $\frac{1}{1920}$ di bismuto per rendere l'oro fragile. Quando si fa fondere questi due metalli in due crociuoli posti nello stesso fornello, la malleabilità dell'oro è alterata. Coll'8 per 100 di bismuto, si ottiene un composto fragile, di color giallo palido.

Il piombo entra in lega coll'oro in tutte le proporzioni e forma delle leghe poco duttili. Una lega contenente l'8 per 100 di piombo possiede ancora il colore dell'oro: ma ha una somma fragilità. Con $\frac{1}{1920}$ di piombo, si fa di già perdere all'oro un poco della sua malleabilità.

Il rame entra in lega in tutte le proporzioni coll'oro, senza cangiarne il colore. La densità diminuisce, e la durezza vi è maggiore. Si fa uso di queste leghe per fabbricare le monete e gli oggetti di ornamento. Il suo colore non è così bello come quello dell'oro puro; ma si corregge questo difetto con diversi agenti che possono disciogliere il rame alla superficie, per far comparire il vero colore dell'oro.

In Francia le monete d'oro contengono 900 d'oro e 100 di rame. Gli ornamenti d'oro sono di tre titoli cioè di 750, 840 e 920 millesimi d'oro; il resto è rame.

La lega degli ornamenti è esposta ad alterarsi all'aria per la grande quantità di rame che contiene. Si pulisce con facilità immergendo gli oggetti nell'ammoniaca caustica e lavandoli in seguito con molt'acqua.

Il mercurio e l'oro si combinano facilmente anche a freddo. Immergendo l'oro in un bagno di mercurio, l'amalgama si produce, ma la combinazione ha luogo più celaramente col calore; il mercurio può disciogliere molto oro senza cessare di essere liquido. L'amalgama al massimo è molle come la cera e può impastarsi. Si fa uso per dorare il bronzo, di una amalgama formata di otto o nove parti di mercurio sopra una d'oro. L'amalgama liquida di mercurio, venendo compressa in una pelle di camoscio, lascia per residuo una massa pastosa formata di 2 parti d'oro e di 1 parte di mercurio.

L'oro e l'argento si combinano bene; le leghe sono assai duttili. Richiedesi poco argento per render pallido il colore dell'oro. Il 5 per 100 d'argento fa cangiare di già molto il suo colore. L'oro verde è una lega che contiene 29 a 30 per 100 d'argento; i gioiellieri l'adoperano qualche volta. *

ANALISI DELLE SOSTANZE AURIFERE.

2317. Le proprietà dell'oro sono così decise che la sua presenza rende poco complicate le analisi.

L'oro si dosa sempre allo stato metallico e quasi sempre per via secca, vale a dire colla coppellazione. Nelle analisi per via umida, si precipita ancora allo stato metallico, si raccoglie e si fa essiccare, oppure si fonde in una coppella, e perchè l'operazione riesca, vi si aggiunge un poco di borace. Per precipitare l'oro si fa uso del zolfato di protossido di ferro. Il precipitato ben lavato, digerito con un poco di acido idroclorico e lavato di nuovo è sempre oro puro. Si adopera anche qualche volta il nitrato di protossido di mercurio per precipitare l'oro. Il precipitato lavato con diligenza; e riscaldato a rosso in un crociuolo di porcellana, lascia dell'oro purissimo. Finalmente si può anche far uso dell'idrogeno zolfurato per precipitare l'oro, poichè il zolfuro ottenuto si riduce in oro metallico con un calore rosso oscuro.

L'oro si separa da molti metalli coll'acido nitrico. Quando si adopera quest'acido, bisogna osservare che vi è un poco di oro disciolto nell'acido nitroso che si produce. Si separa l'oro da certi metalli coll'acido zolfurico concentrato; questa separazione è più difficile, poichè non può aver luogo che al grado dell'ebollizione. Finalmente si separa l'oro coll'acqua regia; l'oro si discioglie ed ora la sostanza in lega rimane nel residuo, come l'argento; ora il tutto si discioglie, si aggiunge del protozolfato di ferro e l'oro si precipita in polvere.

L'oro si separa quasi sempre dai metalli in via secca, eccetto che dall'argento e dal platino dai quali si separa coll'operazione della spartizione.

2318. L'oro ed il ferro si separano col litargirio scorificando; le scorie contengono tutto il ferro. Si adopera anche un miscuglio di litargirio e di piombo. Si può trattare anche collo zolfo e con un alcali; il zolfuro doppio di oro e di alcali che si forma si discioglie nell'acqua, mentre il zolfuro di ferro non vi è solubile.

L'oro e lo zinco non possono separarsi per via secca,

che col mezzo della scorificazione col litargirio, oppure colla calcinazione col sublimato corrosivo. Per via umida, l'analisi non offre difficoltà. Si discioglie nell'acqua regia e si precipita col protonitrato di mercurio. Il liquore filtrato viene poi precipitato col carbonato di soda. I due precipitati calcinati a rosso constano di oro puro e di ossido di zinco puro.

L'oro e l'ottone si incontrano spesso insieme. Non si può coppedare la lega a causa dello zinco; si incomincia a scorificare col litargirio, e si coppella dopo. Bisogna scorificare lentamente perchè lo zinco ossidandosi rapidamente trasporta seco dell'oro.

L'oro e lo stagno si separano collo scorificare la lega col piombo, col litargirio e col borace; ma spesso; l'oro ritiene una piccola parte di stagno. Per ottenere una separazione completa, si adopera l'azione del zolfuro d'antimonio. Questo si fonde ed agisce prontamente sulle leghe, e si lascia raffreddare lentamente. Si forma una scorie e il bottone consta di antimonio d'oro. Si mette in una coppella; si proietta il vento di un soffietto sul bagno liquido, e si fa in tal modo una vera coppedazione che ossida l'antimonio, e lo evapORIZZA. Alla fine bisogna riscaldare fortemente e dare molto vento. Quando il bagno si raffredda, la separazione si opera male; la separazione è completa quando la corteccia d'ossido che ricopre il bagno non si forma più. Il bottone raffreddato consta ordinariamente di oro puro. Se rimane ancora dell'antimonio, si riscalda col sublimato corrosivo o col nitro e l'oro trovasi ricondotto allo stato di perfetta purezza. Se l'oro è puro, la superficie è liscia, molto gialla. Se contiene dell'antimonio, è cristallina, appannata.

Riscaldando subito le leghe d'oro e di stagno o d'antimonio col sublimato corrosivo, si ottiene più presto l'oro puro. Si formano allora dei cloruri volatili di questi metalli, il mercurio si avviluppa e l'oro rimane solo e puro nel crociuolo.

2319. L'oro e l'argento si trovano così spesso insieme, e la loro dose non che la loro separazione offrono tanto interesse che si sono immaginati diversi metodi per l'analisi e pel trattamento di queste leghe. In quanto all'analisi, essa si fa sempre colla coppedazione. Il trattamento che è qui una specie di analisi sopra una grande scala, si eseguisce con diversi mezzi. Noi ci accontenteremo di descrivere quelli che si applicano al saggio delle sostanze aurifere, riservando per la metallurgia dell'oro tutte le particolarità relative al trattamento propriamente detto.

Quando si ha una lega d'oro e d'argento con altri metalli, è facile spesso di levarvi questi ultimi colla coppellazione e di ricondurre le leghe complicate ad una lega semplice d'oro e d'argento. Si tratta allora quest'ultima coll'acido nitrico che si impossessa dell'argento e che lascia indietro l'oro puro. Ma per ben riescirvi bisogna osservare un certo numero di precauzioni. Per renderne l'esposizione più chiara, esamineremo successivamente il trattamento da seguirsi per le diverse leghe che si presentano nell'arte dell'assaggiatore. Queste sono le leghe d'oro e di piombo, d'oro e di rame, d'oro e d'argento, d'oro e di platino o di miscugli di queste leghe binarie.

2320. La lega d'oro e di piombo si tratta come quelle d'argento e di piombo. L'operazione è anche meno delicata, poichè non si perde oro. I fenomeni sono d'altronde gli stessi; bisogna fare la coppellazione alla maggior temperatura del forno, perchè l'oro non si volatilità e non penetra nella coppella come l'argento. Si pretende però che la coppella ne contenga qualche volta delle tracce. Il bottone d'oro non *ramifica* giammai; laonde non è necessario di ricondurre la coppella sul davanti della muffola; si può lasciarla al fondo sino al fine dell'assaggio. La semplice coppellazione riescirebbe dunque per separare l'oro dal piombo; ma siccome si ha quasi sempre bisogno di assicurarsi che l'oro non contenga argento, così accade di raro che questa coppellazione non sia seguita da una operazione analoga a quella che ha per oggetto di verificare il titolo delle leghe d'oro e d'argento. Fatta la coppellazione, si avrebbe realmente una lega d'oro e d'argento che bisognerebbe trattare con processi adattati alla sua composizione.

2321. L'oro ed il rame si separano bene colla coppella, aggiungendovi del piombo; ma il rame è ritenuto più fortemente dall'oro che dall'argento. Si richiedono 16 parti di piombo sopra ogni parte di rame. In generale, richiedesi due volte di più di piombo per le leghe d'oro e di rame che per quelle d'argento e di rame. In quasi tutti i saggi d'oro e di rame, si ha da separare l'argento, od almeno a verificare se l'oro non contenga argento, in modo che si ritorna ancora al metodo adoperato nei saggi d'oro, di rame e d'argento, che è il più generale.

Quando il rame è allegato con piccolissime quantità d'oro, la coppellazione diretta fornirebbe dei risultamenti incerti. Si deve allora procedere per via umida oppure concentrare l'oro nella lega prima di coppellarla.

Lo zolfo riesce opportunissimo, a causa della sua affinità pel

rame, che permette di zolforare una grande quantità di rame contenuto nella lega senza intaccare l'oro che essa contiene. Si riduce dunque in grani la lega e la si mescola con una quantità di zolfo insufficiente per zolforare tutto il rame. Si fonde il tutto in un crocinolo e si fa una lega più ricca di oro della precedente, ed una scorie che non contiene oro. Si riprende la lega, si granula, e si tratta di nuovo collo zolfo. Quando la lega è bastantemente arricchita, la si coppella. È necessario di assaggiare le scorie per riconoscere se esse non contengano oro. Il loro assaggio si eseguisce colla lavatura come quello delle pirite aurifere.

2322. L'oro e l'argento trovansi spesso in lega tra loro; si separano per via umida e per via secca; la via umida è la più sicura.

Si separa l'oro dall'argento in via umida in tre diversi modi; coll'acido nitrico, coll'acido zolfurico e coll'acqua regia. Quando i metalli sono combinati in certe proporzioni, l'acido nitrico li separa completamente. Ma se l'argento non è in eccesso, l'oro che non si scioglie ne ritiene un poco. Se vi è un grande eccesso d'argento, tutto l'argento viene separato: ma si ottiene l'oro in polvere ed è difficile di separarlo senza perdita. Se la lega contiene una parte d'oro e tre parti d'argento, l'acido nitrico ne opera bene la separazione ed il residuo d'oro è in massa porosa. Questo è il motivo per cui si procura che la lega contenga tali proporzioni. Per ottenere l'intento, si fa un saggio preliminare e si aggiunge dell'argento o dell'oro secondo il bisogno. Quando si ha la pratica, non si fa questo saggio perocchè si conosce ad un di presso la composizione della lega dal suo colore e dagli indizii della pietra di paragone.

Si fa l'aggiunta col mescolare le sostanze in pezzi e col farla entrare in lega in una coppella con un poco di piombo. Si coppella, indi si schiaccia il bottone sull'incudine: si ricuoe in seguito e si lamina sino ad una certa grossezza, onde dopo l'azione dell'acido nitrico, la foglia abbia ancora un poco di solidità. Si dà ordinariamente a queste foglie $1/6$ di linea di spessore; la lega laminata viene ricotta, e ridotta in un rotolo che si introduce in un matraccio d'assaggiatore, indi vi si versa dell'acido nitrico puro e si riscalda. Altre volte si prendevano 37 parti di acido nitrico a 20 gradi e si faceva bollire per quindici o venti minuti; si decantava e si aggiungeva dell'acido a 32.°; si faceva ancora bollire per otto minuti ed il saggio era terminato.

Il signor Vauquelin vuole che si facciano bollire 60 parti di acido a 22.^o per venticinque minuti, che si sostituisca in seguito dell'acido a 32.^o che si fa bollire per 8 minuti. Questo processo non offre alcuna incertezza, quando il saggio si eseguisce sull'oro in lega con una certa quantità di rame. Ma la cosa è diversa quando si assaggia dell'oro fino. In questo caso si osserva che rimane sempre un poco di argento coll'oro; il sopraccarico che si osserva allora non è che di 2 o 3 millesimi: ma è di già troppo grande e diviene intollerabile quando è maggiore, ciò che accade qualche volta. Si è procurato di evitarlo, e vi si riesce col far uso del seguente processo dovuto al signor Chaudet. Si prendono 0,500 parti d'oro fino da saggiarsi, si coppellano con 1,500 parti d'argento e 1,000 di piombo. Si forma col bottone che risulta una lastra di tre pollici che si arrotola. Si mette nel matraccio coll'acido a 22.^o che si fa bollire per 3 o 4 minuti. Vi si sostituisce dell'acido a 32.^o e si fa bollire per 10 minuti, si decanta questo ultimo acido, sostituendovene dell'altro a 32.^o che si fa bollire ancora per otto o dieci minuti.

L'oro così trattato, è purissimo; si lava il rotolo e si pone in un piccolo crociuolo permeabile all'acqua; si riscalda il crociuolo a rosso nascente sotto la muffola; l'oro acquista lo splendore metallico, ed il rotolo diviene solido. Si leva dal crociuolo e si pesa.

2323. La partizione coll'acido zolforico è difficile ad eseguirsi in piccolo, ma se ne fa uso spesso in grande, e dà dell'oro purissimo; si incomincia dall'inquartare l'oro, indi si lamina e si riduce in grani per trattarlo coll'acido zolforico. Si fa uso di acido purissimo e specialmente ben esente d'acido nitrico. D'ordinario, si prende dell'acido del commercio che si distilla con zolfo per isbarazzarlo dell'acido nitrico, e si fa bollire in seguito per privarlo dell'acido zolfoso che del resto non sarebbe nocivo. In piccolo l'operazione è difficile, perchè bisogna far bollire l'acido zolforico colla lega per disciogliere tutto l'argento. Quando la partizione è fatta, bisogna lavare il residuo. È necessario di adoperare un eccesso di acido. Si potrebbe senza dubbio adoperare nell'assaggio delle sostanze d'oro, questo processo che è in uso attualmente con tanto vantaggio nella affinazione in grande. Ma per evitare gli inconvenienti del maneggiare l'acido zolforico, bisognerebbe porre quest'acido in una catinella di platino, mettersene un grande eccesso da potersene servire per molti saggi ed introdurvi il cornetto in un piccol rete di platino che si lascerebbe immerso pel tempo giudicato necessario. Si do-

vrehbero aver due catinelle simili, l'una contenente l'acido puro, l'altra l'acido di già carico di zolfato d'argento; l'ultima servirebbe per principiare la spartizione, la prima per ultimarla.

2324. La partizione coll' acqua regia si fa quando vi è molto oro nella lega. Si trasforma in tal modo l'argento in cloruro insolubile e l'oro si discioglie. Ecco il perchè si chiama *partizione inversa*. Si decompone questo cloruro d'argento per ottenere l'argento; si precipita l'oro col zolfato di ferro, e si coppella questo precipitato col piombo.

2325. Le partizioni per via secca sono in numero di due. La partizione concentrata e la partizione secca.

La partizione concentrata si fa con un cemento chiamato cemento reale. Si riduce l'oro in foglie sottili; indi si stratifica in un crocinolo col cemento che è composto di quattro parti di mattoni pesti, di una parte di zolfato di ferro calcinato e di una parte di sal marino. Si fa uso parimenti di un miscuglio d'idroclorato di ammoniaca e di sal marino, in luogo di sal marino puro; ma è evidente che il sale ammoniacale annulla l'effetto delle altre sostanze. Risulta dalla reazione degli elementi del primo di questi cementi una certa quantità di cloro, che si unisce coll' argento prima di toccare l'oro. Si adoperano quattro parti di cemento per ogni parte di lega. Dopo la stratificazione, si riscalda gradatamente a rosso cupo. Si lascia stare in tal modo il crocinolo per 24 ore. L'argento passa allo stato di cloruro; ma accade sempre che le lamine non sono intaccate che ad una certa profondità e che il centro contiene ancora dell'argento; bisogna allora rifonderle, laminarle, e trattarle di nuovo. I cementi agiscono più fortemente sull'argento che l'acido nitrico, e si può con questo mezzo separare tutto l'argento o quasi tutto dalle leghe povere in argento che l'acido nitrico non intaccerebbe. Terminata l'operazione, si fonde lo stesso cemento con del piombo e del litargirio e tutto l'argento si ritrova nel bottone di piombo che si deve allora coppellare.

Questo metodo, adoperato altre volte, non lo è più in oggi. È troppo lento e troppo incerto. Si vede che ha molta analogia con quello usato dai gioiellieri per ridurre allo stato di oro puro la superficie dei gioielli troppo poveri in oro. Basta di riscaldarli nel cemento reale, per un tempo determinato per levarvi il rame superficiale in modo che la superficie presenti allora l'oro puro e ne possieda lo splendore, quando è finita e levigata.

I gioiellieri e gli orefici, per avvivare l'appannato dell'oro, adoperano anche il seguente processo che entra

sempre nell'egual classe di reazione. Si prende una parte di allumie, una di sal marino e due parti di nitro; si fa fondere il tutto nella minor quantità d'acqua possibile e si fa bollire sull'oro da avvivarsi sino a siccità, indi si lava il pezzo.

2326. La partizione secca che si è messa a profitto in molte circostanze, riposa sulla azione dello zolfo che si combina coll'argento e non coll'oro. Si adoperava altre volte questo processo per le leghe più ricche in oro. Si riduce la lega in grani vuoti nel mezzo e voluttuosi; si prendon questi grani ancor bagnati e vi si mescolano dei fiori di zolfo. Si adopera da 1 a 1,5 di zolfo sopra 1 di lega. Si pone il miscuglio in un crociuolo e si riscalda a luogo ad un calore rosso cupo, indi si spinge alla fusione. L'oro rimane qualche volta disseminato. Questo effetto si presenta specialmente quando vi è eccesso di zolfo e tutto l'argento si è trasformato in zolfuro. In questa operazione si ha specialmente per iscopo di impossessarsi di una gran parte dell'argento e di trasformare la lega in un'altra più ricca di oro ed atta al trattamento ordinario cogli acidi. Bisogna che la lega ottenuta non contega di più di 12 per 100 d'oro. Quando si mette troppo zolfo, la lega è più ricca; ma qualche volta non si ottiene il bottone, oppure il bottone non ha la grossezza conveniente; rimane allora molto oro nelle scorie. Si corregge questo difetto, dissolvendo una parte dell'argento col mezzo del ferro, che vivifica una parte dell'argento, il quale si raduna in un bottone trasportando seco l'oro che sarebbe rimasto disseminato. Se il bottone è troppo grosso e contiene per conseguenza troppo argento, si tratta di nuovo collo zolfo. La lega ottenuta viene in seguito spartita cogli acidi.

2327. Il saggio di una lega di rame, d'argento e d'uro, oppure quella di una lega di rame e d'oro, è quasi sempre facile operando come si è già detto. Si inquarta la lega, si coppella e si fa la partizione del bottone ottenuto, colle precauzioni indicate.

La cosa è diversa quando la lega contiene del platino. Il saggio presenta allora grandi difficoltà. In generale per separare il platino dall'oro con esattezza, si ricorre ad una proprietà notabile del platino. In lega coll'argento questo metallo diviene solubile nell'acido nitrico. Ne risulta che inquartando convenientemente la lega, coppellandola e trattando il bottone coll'acido nitrico, si può avere un residuo d'oro puro. Trattando invece il bottone coll'acido zolfurico, si discioglierebbe al contrario l'argento solo. La coppellazione vi toglierebbe soltanto il rame.

Laonde, supponendo che si abbia una lega quaternaria di rame, argento, platino ed oro, si copellerà e si peserà il bottone; la perdita sarà eguale al rame. Il bottone trattato coll'acido zolforico soffrirà una nuova perdita che sarà eguale all'argento. Il residuo inquartato e trattato di nuovo coll'acido nitrico subirà una nuova perdita che rappresenterà il platino. Il resto sarà oro puro. Nel trattare del platino si daranno maggiori notizie.

C A P O X X I I I .

OSMIO; Composti binarj e salini di questo metallo.

I metalli che formano il soggetto degli ultimi capitoli di questo volume appartengono tutti alla miniera di platino. Grazie alle belle ricerche del signor Berzelius, si può in oggi tracciarne una storia minuta e soddisfacente. Noi li studieremo nell'ordine seguente: osmio, iridio, palladio, rodio e platino. Questo ordine è il più opportuno per esaminarli sotto il punto di vista analitico. Qui noi abbiamo poco ad occuparci dell'essenza di questi metalli presi allo stato di combinazione coi metalli precedentemente descritti. Eccetto che pel platino, si trovano di raro simili composti; ma la loro separazione forma uno dei problemi i più delicati della chimica analitica.

2328. L'osmio è uno di que' metalli ermafroditi che si possono egualmente porre tra i corpi non metallici a fianco dell'arsenico, o tra i metalli a lato di quelli che noi gli associamo. Le sue proprietà sono notabilissime. Fa parte di un minerale, l'osmiuro d'iridio, che accompagna sempre la miniera di platino e dal quale viene estratto. La sua scoperta è dovuta a Tennant.

Si vedrà in seguito in qual modo si tratti la miniera per ricavarne l'acido osmico. Noi supporremo quest'acido già ottenuto.

Il signor Berzelius si procura l'osmio col mezzo dell'acido osmico che egli riduce col mercurio. Si prepara una soluzione acquosa di acido osmico, vi si aggiunge bastante quantità di acido idroclorico per trasformare tutto l'ossido di mercurio in cloruro, ed una quantità di mercurio un poco maggiore di quella necessaria per la riduzione. L'acido osmico viene decomposto dal mercurio; si forma un deposito che contiene un'amalgama polverosa di osmio e di mercurio, un'altra amalgama liquida e del cloruro di mercurio. Questo deposito essendo riscaldato in un tubo attraversato da una corrente di idrogeno secco, il mercurio

rio ed il cloruro di mercurio si sviluppano; l'osmio rimane in polvere nera, appannata e porosa.

Il liquore che rimane dopo la decomposizione col mercurio, ritiene ancora dell'osmio. Per ritrovarlo, si satura coll'ammoniaca, si evapora a secco e si riscalda a rosso il residuo in vasi chiusi. Il mercurio ed il sale ammoniacale si sviluppano. L'ossido d'osmio viene ridotto dall'ammoniaca e si ritrova l'osmio per residuo.

Ma di tutti i mezzi che forniscono l'osmio, il più comodo è quello stato descritto recentemente dal signor Berzelius. Consiste nel deconporre col calore, in vasi chiusi, un idroclorato doppio di sesquiossido d'osmio e d'ammoniacale, misto col terzo o colla metà del suo peso di sale ammoniacale. Il metallo che rimane è in masse poco coerenti, porose, rigonfiate, di un azzurro grigio e di un grande splendor metallico.

Questi processi forniscono l'osmio polveroso; ma col seguente mezzo, il signor Berzelius ottiene questo metallo allo stato compatto. Fa passare in un tubo riscaldato a rosso, sopra uno spazio di un pollice, una corrente d'idrogeno carica di vapori di acido osmico. Si manifesta una specie di combustione, si ottiene dell'acqua, e l'osmio si depone sotto forma di un anello compatto e dotato dello splendor metallico.

In quest'ultimo stato, la densità dell'osmio è eguale a 10 incirca; allo stato polveroso è di circa 7.

L'osmio non si ossida, alla temperatura ordinaria; non si ossida nemmeno nell'ossigeno a 100.° ma ad una temperatura più elevata, quando è polveroso, si ossida con ignizione. Allo stato compatto si ossida senza ignizione.

L'acido nitrico discioglie lentamente, ma compiutamente l'osmio che non ha subito l'azione del fuoco; si forma dell'acido osmico. L'acqua regia agisce ancora meglio, quantunque non si produca del cloruro, ma solo dell'acido osmico. Quando l'osmio è stato riscaldato fortemente, non si lascia più intaccare dagli acidi.

Il nitro, la potassa, sotto l'influenza dell'aria, trasforma l'osmio in acido osmico e costituiscono i migliori agenti per intaccare l'osmio che ha subito l'azione del fuoco o quello che fa parte di leghe naturali.

2329. *Protossido d'osmio.* Allo stato d'idrato, è di un verde carico, quasi nero. Questo idrato perde la sua acqua al color rosso nascente, senza che si sublimi la più piccola traccia di ossido. I corpi ossidanti agiscono su questo ossido, come sull'osmio stesso; i corpi dissolventi lo riducono.

Il suo idrato si discioglie lentamente negli acidi, che colorisce in nero verdastro. Queste soluzioni non si cristallizzano, ma forniscono colla evaporazione dei residui verdi o bruni verdastri e traslucidi.

Si ottiene decomponendo colla potassa il cloruro doppio di osmio e di potassio. Dopo alcune ore, la soluzione si intorbida e se ne depona l'idrato di protossido che ritiene un poco di potassa. La soluzione ritiene poi col favore dell'eccesso di potassa, un poco di ossido d'osmio disciolto, che la colorisce in giallo verde sporco. Quest'ossido contiene

1 at. osmio	1244,21	92,5
1 at. ossigeno	100,00	7,5
	1344,21	100,0

Sesquiossido d'osmio. Il signor Berzélius* ne ammette l'esistenza nell'ammoniuro.

2330. *Biossido d'osmio.* Si ottiene col versare del carbonato di soda in una soluzione satura di percloruro d'osmio e di potassio. A capo di qualche tempo, il liquore si intorbida, diviene nero e lascia deporre dell'idrato di biossido. Se si fosse adoperato troppa quantità di carbonato di soda, l'ossido si deporrebbe troppo lentamente, ma riscaldandolo fino all'ebollizione, il deposito si effettua tosto. Così preparato, il biossido d'osmio ritiene della soda, ma l'acido idro-clorico ve la toglie, senza disciogliere il biossido in quantità notevole.

Si può anche prepararlo col riscaldare un miscuglio di percloruro d'osmio e di potassio col carbonato di soda secco, al di sotto del rosso, sino a che non si sviluppi più gas. Si lava il residuo coll'acqua e coll'acido idroclorico; rimane del biossido d'osmio.

Il biossido d'osmio non si combina direttamente cogli acidi; fa però le funzioni di base salificabile; ma i sali che forma si ottengono con mezzi indiretti. Contiene

1 at. osmio	1244,21	86,8
2 at. ossigeno	200,00	13,2
	1444,21	100,0

* *Tritossido d'osmio.* L'esistenza di questo ossido non è definitivamente stabilita. Il signor Berzélius lo ammette per analogia.

2331. *Acido osmico*. Questa è la sola combinazione coll'ossigeno riconosciuta prima delle ricerche di Berzelius. Questa è un composto assai notevole, specialmente quando si confronta con que' che precedono da cui differisce per ogni riguardo.

Quest'acido è bianco, assai volatile, fusibilissimo, cristallizzabile e solubile nell'acqua. Possiede un odore molto disagiabile, che non può paragonarsi che con quello del cloro. Il suo vapore, anche alla temperatura ordinaria, irrita fortemente la gola ed i polmoni, eccita la tosse, e promuove una salivazione pronunciata. Irrita gli occhi e provoca una lagrimazione accompagnata da cocenti dolori. Quando si mette in contatto coll'acqua, vi si discioglie. Se si riscalda, entra al principio in fusione, e si raccoglie in fondo del liquido in gacce che rassomigliano alla cera fusa. La soluzione è scolorata e possiede tutte le proprietà dell'acido stesso.

L'alcool e l'etere disciolgono facilmente l'acido osmico. Le soluzioni sono al principio scolorate, ma da un giorno all'altro, l'acido si riduce; si depona dell'osmio in polvere nera che si attacca ai vasi. Il sego, gli oli producono lo stesso effetto. In generale le sostanze organiche riducono facilmente quest'acido, ciò che spiega di fenomeni che si presentano spesso. Laonde quando si rinchiude dell'acido osmico in un fiasco smerigliato, il sego del turacciolo si annerisce in poche ore, la carta dell'etichetta si annerisce pure in poco tempo, ed alla lunga i vasi vicini soffrono lo stesso effetto, tanta è grande la volatilità, tanto è facile la riduzione di questo acido.

L'idrogeno lo riduce al calore rosso cupo, senza esplosione; ma si può volatilizzare l'acido in questo gas senza ridurlo. A freddo, l'idrogeno zolfurato lo trasforma in acqua ed in zolfuro d'osmio.

Oltre a queste reazioni che riconducono l'acido osmico allo stato metallico, ve ne sono altre che producono una riduzione imperfetta e che sono più complicate. Quando si versa della tintura di noce di galla in una soluzione di acido osmico, si sviluppa un colore azzurro. Accade lo stesso quando vi si versa dell'acido zolfoso liquido. Il signor Berzelius avendo studiato questi ultimi fenomeni colla maggiore attenzione, ha veduto che una piccola quantità di acido zolfoso fa passare il colore al giallo ed al giallo ranciato poco carico, ciò che egli attribuisce alla formazione di un zolfato di biossido. Aggiungendo dell'acido zolfoso il colore passa al bruno; si produce allora del zolfato di sesquiossido. Aggiungendo ancora dell'acido, la tinta diviene verde; e con un eccesso di acido zolfoso, prende una

tinta azzurro carica, come quella del zolfato d'endaco. Il signor Berzelius considera il liquore azzurro come un zolfato doppio di sesquiossido e di protossido.

L'acido osmico è probabilmente il più stabile degli ossidi di osmio; si forma quando si riscalda l'osmio pel gas ossigeno. Quando si pone una piccola parte di osmio sul lembo di una lastrina di platino; e la si introduce nella fiamma di una lampada ad alcool, in modo da riscaldare l'osmio, la fiamma diviene tutta ad un tratto splendente presso di questo metallo, come quella del gas oleofacente. Il signor Berzelius considera questo carattere come uno di quelli che servono meglio a far riconoscere l'osmio. Lo si osserva nell'iridio che contiene delle tracce d'osmio. In questa esperienza il metallo da prima si ossida; l'ossido si volatilizza e va a ridursi nella fiamma a spese dell'idrogeno dell'alcool, in modo che la fiamma contiene nello spazio che diviene splendente, del carbone e dell'osmio molto diviso, che le comunicano, come corpi solidi, lo splendor passeggero che essa presenta.

L'acido osmico contiene

1 at. osmio	1244,21	75,68
4 at. ossigeno	400,00	24,32
	1644,21	100,00

Si ottiene d'ordinario l'acido osmico, col trattare i residui delle miniere di platino che contengono molto osmiuro d'iridio.

Per ottenere l'acido osmico allo stato puro, solido e cristallino, Wollaston tritura insieme tre parti in peso di miniera d'iridio in polvere, ed una parte di nitro, e pone il miscuglio in un ercinoio freddo. Questo crocinolo viene riscaldato a rosso vivo, sino a che il miscuglio diviene pastoso; in questo momento, si sviluppano dei vapori di osmio. La parte solubile di questo miscuglio essendo disciolta nella minor quantità possibile d'acqua, si versa il liquore che ne risulta in una storta contenente parti eguali di acqua e d'acido zolforico. La quantità di acido zolforico deve essere almeno equivalente alla potassa contenuta nel nitro adoperato. Non produrrebbe inconveniente, se fosse in eccesso. Distillando rapidamente in un serbatoio ben netto, sino a che si sviluppano ne' vapori di acido osmico, quest'acido va a deporsi sotto la forma di una crosta bianca sulle pareti del recipiente. Ivi si fonde in goccioline, che colano in seguito nella soluzione acquosa, in fondo della

quale si riuniscono in un globo fluido e piatto. L'acido si solidifica e si cristallizza, mentre il recipiente si raffredda.

2332. *Cloruro d'osmio*. Il cloro non ha azione sull'osmio alla temperatura ordinaria; ma riscaldando il metallo si sviluppa all'istante un bel sublimato verde carico che è il cloruro d'osmio che si cristallizza in aghi verdi; può disciogliersi in una piccolissima quantità d'acqua, e fornisce un liquore verde; ma la più piccola quantità d'acqua di troppo lo decompone, ed il liquore si intorbidisce. Si produce allora dell'acido osmico, dell'osmio ridotto e dell'acido idroclorico. La presenza di un cloruro alcalino nel liquore garantisce il cloruro d'osmio da questa decomposizione, ma non sempre completamente. Questo cloruro contiene

1 at. osmio	1244,21	73,76
2 at. cloro	442,64	26,24
	1686,85	100,00

Questo cloruro forma coi cloruri alcalini, dei cloruri doppi che si ottengono facilmente, disciogliendo nell'alcool debole quelli che sono forniti dal percloruro d'osmio. Questo liquore distillato fornisce un deposito d'osmio ed i cloruri doppi prodotti dal protocloruro. Questi si riconoscono al loro colore verde; cristallizzano male e si consolidano in masse dendritiche; e si disciolgono facilmente nell'acqua. L'alcool debole li discioglie pure ma men bene.

2333. *Sesquicloruro d'osmio*. Sconosciuto allo stato isolato, questo composto esisterebbe, secondo il signor Berzelius nel prodotto che si ottiene disciogliendo coll'acido idroclorico il sesquiossido d'osmio contenente dell'ammoniaca. Si ottiene colla evaporazione una massa amorfa, di color bruno nero, colorante l'acqua e l'alcool in nero giallastro.

Il residuo solubile della riduzione dell'acido osmico, col mercurio e coll'acido idroclorico sembra essere un composto di bicloruro di mercurio e di sesquicloruro d'osmio. Colla evaporazione si ottiene in massa amorfa, translucida color di porpora.

Non solo il mercurio ma anche lo zinco ed il ferro non riducono il cloruro d'osmio così combinato. Questi due ultimi metalli precipitano il mercurio e prendono il suo posto, senza produrre alcun effetto sul cloruro d'osmio stesso.

2334. *Bicloruro d'osmio*. Si produce del pari quando si riscalda l'osmio nel cloro, e siccome contiene maggior quantità di cloro ed è più volatile del cloruro, così si produce più

tardi e si condensa più lontano, di lui nel tubo ove si fa l'esperienza.

Questo bicloruro è in polvere di color rosso carico. L'acqua al principio lo discioglie indi lo decompone in osmio ed in cloruro d'osmio, ciò che fa passare il liquore dal giallo al verde. Il cloruro d'osmio si distrugge in acgnito, ancor esso. Questo cloruro contiene:

1 at. osmio	1,244,21	58,43
4 at. cloro	885,28	41,57
	2129,49	100,00

Questo cloruro forma delle combinazioni col cloruro di potassio che sono ad un tempo ben determinate e facili a prepararsi. Il signor Berzelius mescola parti eguali di cloruro di potassio e di osmio metallico, e sottopone questo miscuglio all'azione di una corrente di cloro col mezzo di un dolce calore. Si produce un cloruro doppio che è nero finchè la massa è calda, e che prende col raffreddamento la tinta del minio. Questo sale non entra in fusione durante l'esperienza.

Esso si discioglie nell'acqua che colorisce in giallo, qualche volta verdastro. Il liquore fornisce dei cristalli ottaedri di color bruno carico. Questi non si disciolgono nè nell'alcool nè nell'acqua carica di sale. L'acido zolforico non agisce sulla loro soluzione acquosa, e l'acido nitrico converte l'osmio in acido osmico.

Il calore decompone questo cloruro doppio in osmio cloro e cloruro di potassio. Un legger calore rosso non lo altera. Contiene

1 at. cloruro d'osmio	69,45
1 at. cloruro di potassio	30,55
	100,00

2335. *Tricloruro d'osmio.* Il signor Berzelius ammette l'esistenza di un cloruro corrispondente al tritossido; non lo ha ottenuto isolato, ma ne suppone la presenza in certi cloruri doppi assai notabili.

Si ottiene col saturare l'acido osmico coll'ammoniaca. A capo di qualche tempo, si satura il liquore coll'acido idroclorico, e vi si aggiunge del mercurio. Dopo alcuni giorni il liquore perde il suo odore; si decanta e si evapora a secco. Rimane un sale bruno, dentritico, che è il sale doppio di tricloruro d'osmio e di idroclorato d'ammoniaca.

Questo sale è solubile nell'acqua, che colorisce in bruno porpora opaco. La soluzione molto diluita è rosa. L'alcool lo discioglie pure e acquista un magnifico colore che si può paragonare con quello del camaleonte rosso. Distillando questa soluzione alcoolica, si ritrova il sale senza alterazione. Colla distillazione secca, questo sale si distrugge e lascia dell'osmio puro.

2336. *Zolfuro d'osmio*. La soluzione acquosa di protossido d'osmio è decomposta istantaneamente dall'idrogeno zolfurato. Si depono un quadrizolfuro nero, brunnastro, quando si aggiunge un poco d'acido al liquore. Questo precipitato, essiccato e riscaldato nel vuoto, perde dello zolfo, presenta una specie di ignizione, decrepita, ed acquista un colore grigio con isplendor metallico, ma non sviluppa alcun gas. Il zolfuro che rimane allora è un zolfuro composto di un atomo di trizolfuro e di bizolfuro.

L'idrogeno, col sussidio del calore, decompone completamente, ma lentamente il zolfuro d'osmio. Si sviluppa dell'idrogeno zolfurato, e rimane dell'osmio puro.

Sonvi ancora altri zolfuri d'osmio meno noti. I cloruri doppi d'osmio trattati coll'idrogeno zolfurato, forniscono un zolfuro di color giallo bruno cupo, un poco solubile nell'acqua. I sali rosa d'osmio non vengono intorbidati al primo istante dell'idrogeno zolfurato, ma alla lunga forniscono un precipitato bruno giallastro di zolfuro d'osmio.

Quando si tratta un zolfuro d'osmio ancora umido coll'acido nitrico, si discioglie prontamente e si formano dei prodotti variabili colla proporzione relativa delle sostanze adoperate. Quando vi è eccesso di zolfuro, si ottiene del zolfuro di protossido. Quando vi è un eccesso di acido, si produce dell'acido osmico e del zolfato di biossido.

2337. *Ammoniuro d'osmio*. Si ottiene col far agire un eccesso di ammoniacca sull'osmiato d'ammoniaca. Questo si prepara direttamente. Appena si versa l'ammoniaca caustica sull'acido osmico, esso si liquefice. Bientosto si solidifica di nuovo in massa fragile, rossa, che è un osminuro d'ammoniaca. Si discioglie questa massa nell'acqua che si colorisce in giallo. Si aggiunge dell'ammoniaca; il suo colore si accresce e diviene nero ed opaco. Si sviluppa dell'azoto. A capo di alcuni giorni, si evapora il liquore. Quando l'ammoniaca si è sviluppata, si riceve il deposito sopra un filtro il quale è ammoniuro di sesquiossido o l'azoturo idrato corrispondente.

Questo ammoniuro è bruno carico. Si decompone con rigonfiamento. Quando si fa bollire colla potassa si lava

e gassica, diviene fulminante al calore. Detona ad un di presso come l'ammoniuro di mercurio ma meno fortemente.

Questo ammoniuro si discioglie nell'acido idroclorico concentrato e dà un idroclorato doppio di sesqui-ossido d'osmio e d'ammoniaca che si ottiene coll'evaporazione in una massa nera, da cui si estrae col fuoco l'osmio metallico.

Sali d'osmio.

2338. *Sali di protossido.* Poco noti, verdi, ordinariamente solubili. Questi sali non sono puri e contengono sempre dei sali alcalini, in causa della presenza d'un poco d'alcali che accompagna sempre il protossido d'osmio.

Il zolfato è in massa dendritica, bruno verdastro, quasi nera. È solubile nell'acqua.

Il nitrato forma una vernice traslucida, verdastro e solubile.

Il fosfato è verde carico, polveroso, poco solubile.

Sali di sesquiossido. Questi sali sono bruni, solubili, ma passano d'ordinario allo stato di sotto sali insolubili. Contengono sempre dei sali ammoniacali.

Il zolfato è amorfo, bruno e splendente come una vernice.

Il nitrato è polveroso, bruno e poco solubile; si fonde come la polvere bagnata quando si riscalda sopra un punto.

Sali di biossido. Non si conosce che il zolfato che si ottiene col trattare il zolfuro d'osmio con un eccesso di acido nitrico. Si ottiene colla distillazione del liquore in massa siruposa, bruno-giallastra carica, che si discioglie nell'acqua. La dissoluzione è gialla, ha un sapore astringente, arrossa fortemente la carta di tornasole, precipita in giallo il cloruro di bario, non viene intorbidato dagli alcali, e non diviene di colore azzurro coll'acido zolfuroso.

C A P O XXIV.

IRIDIO composti, binarj e salini di questo metallo

2339. L'iridio è stato scoperto nello stesso tempo del rodio in un minerale di platino. Questo metallo è rarissimo ma meno del rodio. L'iridio rassomiglia molto al platino; è semi duttile, assai duro, ma più infusibile del rodio; è capace di diversi gradi di ossidazione, e si ossida facilmente quando è molto diviso. In massa è inalterabile al-

l'aria, sia alla temperatura ordinaria, sia colla torrefazione. Non decompone l'acqua in nessuna circostanza. Gli acidi semplici non possono intaccarlo; è inattaccabile, anche quando è in polvere, dall'acqua regia molto concentrata. Il bizolfato di potassa non ha azione su di lui, ma è intaccato dal nitro e sotto l'influenza dell'aria dalla potassa caustica e forma una combinazione che si decompone coll'acqua in due parti, l'una solubile e l'altra insolubile. La parte solubile dà una soluzione rosso bruna, e la parte insolubile nell'acqua si discioglie nell'acido idroclorico e forma una soluzione azzurra.

Si ottiene l'iridio dall'osmiuro d'iridio porfirizzato. Questo osmiuro è così duro che si riduce difficilmente in polvere. Laonde bisogna polverizzarlo da prima in un mortaio d'acciajo, indi porfirizzare con diligenza la sostanza frantumata. Si mescola questa polvere finissima col suo peso di nitro e si pone il tutto in una storta di porcellana. Si adatta ad essa un tubo che va a pescare in un fiasco che contiene dell'ammoniaca debole; si riscalda dolcemente la storta per evitare qualunque sviluppo di gas troppo rapido; e si porta finalmente la temperatura sino all'incandescenza. Quando il gas cessa dallo svilupparsi l'esperienza è terminata.

L'acqua ammoniacale serve a condensare l'acido osmico che si sviluppa durante la reazione.

Si rompe la storta; si discioglie il residuo nell'acqua fredda che si impadrisce di un osmiato e di un iridiato basico, mentre un osmiato ed un iridiato acido si depongono colla miniera non intaccata. Si decanta il liquore, e si versa nella soluzione dell'acido idroclorico e molto acido nitrico affine di evitare la formazione di un cloruro d'osmio e per trasformare tutto questo metallo in acido volatile. Si porta il liquore in una storta di vetro munita di un recipiente che si tiene ben raffreddato, e si distilla. L'acido osmico si sviluppa in gran parte coll'eccesso di acido; rimane del cloruro d'iridio ancora misto al cloruro d'osmio con una parte più o meno considerevole di acido idroclorico.

Si fa subire lo stesso trattamento all'osmiato ed all'iridiato acidi di potassa. Ma siccome la presenza di un poco di miniera non disciolta produce de' sussulti durante la distillazione, si è costretti di interromperla per decantare il liquore. Non bisogna dunque mescolare i due prodotti.

Terminata la distillazione, si riuniscono i due residui, e si filtrano; si aggiunge al liquore filtrato del cloruro di potassio, e si evapora a secco; finalmente, si rimescola il

residuo essiccarò col carbonato di soda secco e si riscalda la massa in una storta, avendo cura di raccogliere l'ossido d'osmio che ancora si sviluppa. Il carbonato di soda decompone il cloruro d'iridio, di modo che si ottiene per residuo un miscuglio di cloruro di potassio e di cloruro di sodio, di carbonato di soda e d'ossido d'iridio. Trattando questo residuo coll'acqua, tutto si discioglie eccettuato l'ossido d'iridio.

Ma quest'ossido ritiene sempre dell'osmio, qualche volta anche del platino e del rodio.

Si separa da prima il platino trattandolo con l'acqua regia, fino a che questa non ne discioglie più. Per sbarazzarsi del rodio, si tratta in seguito la sostanza col zolfato acido di potassa in fusione.

Finalmente, l'osmio che si trova ritenuto in un modo singolarmente pertinace, non può essere levato via che con riduzioni e con ripetute torrefazioni. Si riscalda dunque l'ossido d'iridio in una corrente d'idrogeno ad un calore dolcissimo fino a riduzione completa. Si riscalda in seguito all'aria libera a rosso oscuro, sinchè l'odore di acido osmico si fa sentire. Si riducono di nuovo gli ossidi coll'idrogeno, e così di seguito, evitando di riscaldare la sostanza sino all'incandescenza; poichè i due metalli si combinerebbero in una maniera così intima, che l'osmio non potrebbe più ossidarsi colla torrefazione.

Protossido d'iridio.

2340. Il protossido d'iridio è una polvere nera pesante che non abbandona il suo ossigeno che ad un calore rosso. È composto di

1 at. iridio	1233,2	92,5
1 at. ossigeno	100,0	7,5
	1333,2	100,0

La potassa lo discioglie ed acquista un colore azzurro o porpora: gli acidi non lo intaccano. Si ottiene col far digerire il cloruro d'iridio con una soluzione concentrata di potassa; si lava il prodotto e si tratta con un acido, per levarvi la potassa che vi era unita.

L'idrato di protossido è grigio verdastro, ed abbandona la sua acqua colla calcinazione; è solubile negli alcali e negli acidi coi quali produce dei sali. Si forma, quando si precipita una soluzione di cloruro d'iridio e di potassio o di sodio, col carbonato di uno di questi alcali.

Sesquiossido d' iridio

2341. Il sesquiossido si presenta anche sotto la forma di una polvere nera; non si decompone ad un calore rosso cerasa; ma ad una temperatura anperiore a quella necessaria per fondere l'argento, abbandona tutto il suo ossigeno. Il gas idrogeno lo riduce senza il soccorso del calore, ed i corpi combustibili lo decompongono con una violenta detonazione. Contiene

3 at. iridio	2466,4	89,16
3 at. ossigeno	300,0	10,84
	2766,4	100,00

Quest'ossido è interamente insolubile negli acidi. Si combina al contrario colle basi salificabili.

Si forma quando si calcina l'iridio all'aria, o col nitro o coll'idrato di potassa, ma il metodo migliore di prepararlo consiste nel riscaldare a rosso un miscuglio di una parte di cloruro d'iridio e di potassio, e due parti di carbonato di potassa; si ottiene in tal modo del cloruro di potassio e del sesquiossido d'iridio che si separa col mezzo dell'acqua, e per isbarazzare l'ossido della piccola quantità di potassa che esso ritiene, lo si tratta con un acido.

L'idrato di sesquiossido non si ottiene che allo stato di combinazione con una piccola quantità di alcali; questo è un precipitato bruno e voluminoso che si discioglie negli acidi e fornisce dei sali particolari, la cui soluzione è qualche volta di un color bruno così carico, che rassomiglia ad un miscuglio di acqua e di sangue venoso. Si ottiene col decomporre il sesquicloruro d'iridio, od uno dei sali doppi che forma col potassio o col sodio con un alcali. Quando si adopera l'ammoniaca per operare la precipitazione, il prodotto fa esplosione quando venga riscaldato. Questo fenomeno non è quasi mai accompagnato da rumore, ed il metallo, che viene lasciato fuori, è ridotto.

Le combinazioni sature di sesquiossido d'iridio cogli alcali, sono poco stabili. Esse si disciolgono in una piccola quantità di acqua, ma la loro soluzione, che è di un giallo bruno, lascia deporre molto ossido, per poco che si diluisca con acqua, sia che si abbandoni a se stessa, sia che si faccia bollire. Non si possono ottenere che per via secca; il mezzo migliore consiste nel fondere dell'iridio col nitro ad un calor rosso bianco.

Biossido d'iridio.

2342. Quest'ossido non è ancora stato ottenuto allo stato isolato. Esso è composto di

1 at. iridio	1233,2	86,05
2 at. ossigeno	200,0	13,95
	1433,2	100,00

Sembra che si scioglia nei carbonati alcalini, non che negli alcali caustici, e forma cogli acidi dei sali particolari.

Tritossido d'iridio.

2343. Il tritossido d'iridio non è stato egualmente osservato che allo stato di combinazione. Contiene

1 at. iridio	1233,2	80,435
3 at. ossigeno	300,0	19,565
	1533,2	100,000

L'idrato di tritossido è di color giallo brunastro o verdastro, e contiene sempre una quantità determinata dell'alcali che ha servito alla sua preparazione; riscaldato, dopo di essere stato essiccato, si decompone con una decrepitazione quasi istantanea. Quando è ancora umido, si discioglie nell'acido idroclorico. Si ottiene col mescolare una soluzione acquosa di tricloruro d'iridio e di potassio col carbonato di potassa, e riscaldando leggermente.

Evvi un altro composto d'iridio e di ossigeno che sembra essere una combinazione di ossido d'iridio e di sesquiossido: si è l'*ossido azzurro d'iridio* di diversi chimici. Si ottiene col trattare con un eccesso di ammoniaca, le combinazioni doppie di percloruro d'iridio. Si evapora; quando il liquore sente appena l'ammoniacale, l'ossido azzurro si decompone. È solubile negli acidi e dà al liquore una bella tinta azzurra carica.

Cloruro d'iridio.

2344. Quando si mette dell'iridio molto diviso in contatto a rosso nascente col cloro secco, lo assorbe, si gonfia e produce un cloruro in polvere di color verde uliv

carico, assai leggero e molto sporcante. Questo cloruro riscaldato fortemente, si decompone; si sviluppa del cloro e del sesquicloruro, ed il residuo consta di iridio.

Il cloruro d'iridio è insolubile nell'acqua. L'acido idroclorico bollente ne discioglie una traccia e diviene verdastro. L'acqua regia non lo altera e ne discioglie pochissimo. Un eccesso di potassa decompone questo cloruro, forma del cloruro di potassio e dell'ossido d'iridio. Se si versa su questo ossido ben lavato dell'acido idroclorico in eccesso per riprodurre il cloruro d'iridio, se ne discioglie una parte nell'eccesso di acido, ciò che prova che l'insolubilità del precedente dipende dalla maniera con cui è stato preparato. La soluzione acida è colorata; il suo colore partecipa egualmente del bruno del giallo e del verde. Il liquore filtrato ed evaporato diviene giallo ad un certo grado di concentrazione e lascia infine una massa gialla trasparente. Questa si discioglie in un poco d'acqua, ma quando si diluisce la soluzione con molta acqua fredda, si intorbidita tutto ad un tratto, e lascia deporre il cloruro in polvere verde brunastra.

Il cloruro d'iridio contiene

1 at. iridio	1233,26	73,59
2 at. cloro	442,64	26,41
	1675,90	100,00

Il cloruro forma dei cloruri doppi. Quelli che sono stati esaminati, si ottengono con reazioni che verranno descritte in seguito.

Sesquicloruro d'iridio.

2345. L'iridio calcinato colla potassa e col nitro dà una massa che si satura d'acido nitrico. Si depone un ossido, che, ben lavato e disciolto nell'acido idroclorico forma del cloruro e del sesquicloruro d'iridio. Quest'ultimo si discioglie e colorisce il liquido in nero bruno. Si evapora a secco, si tratta coll'alcool, che discioglie il sesquicloruro, e rimane un residuo formato di un poco di cloruro doppio d'iridio e potassio.

Il sesquicloruro d'iridio non è cristallizzabile, forma una massa nerastra e deliquescente. Colorisce l'acqua in bruno carico tendente al giallo. Questo cloruro è sempre idrato; quando si distilla, si sviluppa dell'acido idroclorico e si produce un ossicloruro che si distrugge esso stesso ad un colore più forte.

Consta di

1 at. iridio	1233,26	65,0
3 at. cloro	663,96	35,0
	1897,22	100,0

Questo cloruro forma dei cloruri doppj coi cloruri alcalini. Le loro soluzioni hanno un colore bruno giallastro carico. Questi sali doppj sono notabili in ciò che i cloruri alcalini in eccesso ed in soluzione bollente fanno loro subire una decomposizione completa. Il sesquiclورو d'iridio si divide in cloruro ed in bicloruro. Si formano due cloruri doppj; quello che contiene il bicloruro si depone e quello che contiene il cloruro rimane disciolto.

Bicloruro d'iridio.

2346. L'iridio calcinato colla potassa e col nitro si ossida e l'ossido ben lavato è solubile nell'acqua regia. Questa lo trasforma in bicloruro. Siccome la soluzione contiene sempre un poco di cloruro di potassio e d'iridio, così bisogna per sbarazzarsela far evaporare questo sale doppio. La soluzione, evaporata in seguito, dà una massa amorfa, nera, dura e screpolata, che il bicloruro idrato ad un dipresso puro. Può sopportare un calore assai forte senza decomorsi: ma ad una temperatura conveniente abbandona dell'acqua, dell'acido idroclorico, e si produce dell'ossido d'iridio. Una gran parte del cloruro rimane inalterata, e quando si innalza di più la temperatura, si ottiene del cloro, un cloruro inferiore e dell'iridio. Si discioglie facilmente nell'acqua e la colorisce fortemente; la tinta della soluzione veduta in massa è di un bel rosso carico; è gialla in istrati sottili. L'alcool lo discioglie ancor esso; ma in poco tempo, si trasforma in sesquiclورو, abbandonando dell'iridio e producendo dell'acido idroclorico.

Il bicloruro d'iridio contiene

1 at. iridio	1233,26	58,22
4 at. cloro	885,28	41,78
	2118,54	100,00

Questo bicloruro produce dei bicloruri doppj assai caratterizzati. Quando si riscalda un miscuglio intimo di clo-

raro di potassio e d'iridio metallico in una corrente di cloro, si forma del bicloruro d'iridio e di potassio. La massa sciolta nell'acqua inacidita alquanto coll'acqua regia, separata colla decantazione dall'iridio non intaccato deve essere evaporata a siccità. L'acqua vi toglie allora tutto l'eccesso di cloruro di potassio, poichè il cloruro doppio è insolubile in un liquore carico di questo sale. Così depurato questo cloruro doppio viene trattato di nuovo coll'acqua acidulata coll'acqua regia; la soluzione è evaporata convenientemente e col riposo il composto si cristallizza in ottaedri regolari, anidri. Questo sale è nero in massa, ma la sua polvere è rossa. È insolubile nell'alcool, che lo precipita dalle sue soluzioni in una polvere bruna o rosso carica. Il colore della sua soluzione è di un bel rosso in massa e giallo in istrati sottili. Questo sale non è fusibile. A rosso debole, non si decompone; ad un calore più forte si trasforma in sesquicloruro; a rosso intenso si trasforma in cloro ed in iridio che rimane col cloruro di potassio.

Il bicloruro d'iridio e di sodio si prepara nello stesso modo. Possiede le stesse proprietà, ma contiene dell'acqua di cristallizzazione e si presenta sotto forma di tavole od in prismi quadrangolari terminati da due piani.

Quando si mescola una soluzione di bicloruro d'iridio con una soluzione di sale ammoniacale, si ottiene un sale doppio analogo, poco solubile nell'acqua, insolubile nell'alcool. Il calore lo decompone interamente; rimane dell'iridio ridotto.

Questo composto notevole contiene

1 at. bicloruro d' iridio	2118,5	76
1 at. idroclorato d' ammoniaca	669,6	24
	2788,1	100

Contiene dunque 44,2 per 100 di metallo. Produce al fuoco dell'azoto, dell'acido idroclorico e dell'idroclorato di ammoniaca.

Questo sale è colorato fortemente. Il suo colore è rosso così carico che quando è puro, è nero come il carbone. Le più piccole tracce bastano per colorare fortemente in rosso l'idroclorato di platino ammoniacale, 20 parti d'acqua fredda ne sciolgono una di sale d'iridio e si colorano in rosso ranciato assai intenso. Vauquelin ha trovato che la proprietà colorante di questo sale è così grande, che una sola parte può colorarne sensibilmente 40,000 d'acqua.

L'ammoniaca scolorisce in alcuni minuti la soluzione di

questo sale, senza produrvi alcun precipitato. Il protozolfato di ferro la scolorisce all'istante. L'idrogeno zolfurato, lo zinco, il ferro, lo stagno producono lo stesso effetto. Il cloro ristabilisce il calore.

Il sale ammoniacale di rodio, disciolto nell'acqua, può essere decomposto dal cloro, che distrugge l'idroclorato d'ammoniacca e lascia il cloruro di rodio. Bisogna mettersi in guardia contro la produzione del cloruro d'azoto.

Zolfuro d' iridio.

2347. L'iridio non si combina direttamente collo zolfo, ma si ottiene del zolfuro d'iridio distillando parti eguali di zolfo e d'idroclorato ammoniacale d'iridio. Questo zolfuro contiene :

1 at. iridio	1233,2	75,4
2 at. zolfo	402,3	24,6
	1635,5	100,0

L'iridio sembra combinarsi collo zolfo in altrettante porzioni che coll'ossigeno, e si ottengono questi diversi composti, precipitando i cloruri d'iridio corrispondenti coll'acido idrozolfurico. Sono di color bruno oscuro, e rassomigliano intieramente a quelli forniti dal platino, dal palladio e dal rodio. Sottoposti alla distillazione danno dell'acqua, dell'acido zolforoso; e dello zolfo; rimane un zolfuro basico di color grigio e dotato dello splendor metallico che non abbandona il suo zolfo ad un calor rosso. Questi zolfuri si disciolgono, tanto nel carbonato di potassa o nella potassa caustica, quanto nei zolfuri alcalini; e quando si precipitano da queste soluzioni con un acido, sono solubili nell'acqua, purchè non troviasi in presenza di un acido libero.

I zolfuri d'iridio preparati per via umida e che non sono stati essiccati, si disciolgono a freddo, senza residuo, nell'acido nitrico, e si trasformano in tal modo in zolfati la cui natura varia secondo il grado di zolfurazione del metallo, la quantità e la concentrazione del dissolvente; la soluzione contiene ora del zolfato d'ossido d'iridio di un verde carico, ora del zolfato di sesquiossido bruno, ed altre volte del zolfato di biossido la cui tinta è ranciata.

Fosfuro d' iridio.

2348. Questo corpo rassomiglia, pel suo aspetto, all'iridio

puro; riscaldato all'aria sino a rosso, si abbrucia debolmente e si trasforma in fosfato di ossido d'iridio ed in iridio. Si ottiene col riscaldare il metallo nel fosforo allo stato di vapore.

Carburo d'iridio.

2349. Quando si tiene un pezzo d'iridio nella fiamma di una lampada ad alcool, in modo che sia circondato da questa da ogni parte, si formano alla sua superficie delle masse nere simili a cavoli fiori che sono un carburo di iridio composto di

1 at. iridio	1233,2	80,17
8 at. carbonio	300,0	19,83
	1533,2	100,00

Questo carburo è nero, senza splendore, come il nero fumo; macchia i corpi che lo toccano, ed abbrucia assai facilmente col lasciare dell'iridio metallico; laonde, per prepararlo come abbiamo indicato, bisogna farlo cadere nell'acqua appena estratto dalla fiamma.

Leghe d'iridio.

2350. L'iridio non si unisce cogli altri metalli che col sussidio di un fortissimo calore; quelli che sono duttili possono combinarsi con una sufficiente quantità d'iridio senza perdere questa proprietà. Trattando queste leghe coll'acido nitrico, l'iridio rimane sotto forma polverosa; l'acqua regia ne discioglie una parte, od anche tutto quando questo metallo non è in troppo grande quantità.

L'iridio e l'osmio formano una lega nativa, che allo stato di purezza, si presenta sotto forma di cristalli bianchi e cangianti, più duri dell'acciajo, tanto refrattari quanto l'iridio, ed insolubili negli acidi. La loro densità è di 18,644. Le varietà impure sono granulose, meno splendenti e di una densità di 15,78. Questo è l'*osmiuro d'irido* che accompagna sempre la miniera di platino.

Sali d'iridio.

2351. I sali d'iridio non sono stati che pochissimo studiati.

Quelli formati dall'ossido d'iridio si ottengono col disciogliere l'idrato negli acidi; sono in generale di color verde e non si cristallizzano.

Tra i sali di biossido d'iridio, non si conosce che il zolfato; è giallo, non cristallizzabile, è solubile nell'acqua e nell'alcool. Questa soluzione che è ranciata non viene precipitata dagli alcali, ma dà col cloruro di bario un precipitato di zolfato di barite colorato in giallo di ruggine, dal biossido d'iridio. Si prepara col disciogliere il zolfuro d'iridio nell'acido nitrico ed espellendo l'eccesso d'acido coll'evaporazione. Calcinandolo dolcemente, perde una porzione del suo acido, e si trasforma in un zolfato basico bruno, che si può ottenere anche torrefacendo un zolfuro d'iridio.

C A P O XXV.

PALLADIO; composti binari e salini di questo metallo.

352. Il palladio è un metallo prezioso, scoperto nei minerali di platino, nel 1803, da Wollaston. È di color bianco grigio, di color più chiaro del platino. È intermedio in quanto all'aspetto, tra il platino e l'argento, è assai malleabile e poco elastico. La sua densità è di 11,30 quando è stato fuso, mai quando è stato laminato, aumenta sino a 11,86.

È infusibile, alla più alta temperatura dei nostri forni e facilmente fusibile al canello a gaz. Quando è in fusione, si gonfia, produce dei vapori, ed abbraccia con scintille. Produce del protossido colla semplice torrefazione, ma ad una temperatura più elevata, questo si riduce. È intaccabile dagli acidi; l'acido nitrico concentrato lo discioglie lentamente, senza sviluppo di gas, a meno che non si faccia riscaldare il liquore, ciò che determina la decomposizione dell'acido nitroso. L'acido zolfurico concentrato può discioglierlo col sussidio del calore. L'acqua regia lo discioglie facilmente. Viene intaccato dalla potassa e dal nitro. Si combina direttamente collo zolfo, con sviluppo di calore e di luce. Quando si fa essiccare sulla sua superficie dell'iodo disciolto nell'alcool, si annerisce; fenomeno che non ha luogo col platino. Si combina anche direttamente col fosforo e coll'arsenico, e si allega coi metalli. Ha molta affinità pel cianogeno.

La scoperta del palladio fu accompagnata da circostanze molto bizzarre. Wollaston avendo preparato una certa quantità di questo metallo, lo pose in vendita da Forster, mercante di Londra, e pubblicò una notizia anonima in cui le sue proprietà erano stabilite con una perfetta chiarezza. Questo mezzo di pubblicazione inusitato, fece nascere dei

dubbj sulla realtà di questa scoperta. Chenevix pubblicò qualche tempo dopo, una memoria tendente a provare che il palladio non era altro che un'amalgama di platino; ma in seguito avendo Wollaston fatto conoscere i suoi processi, svanirono tutti i dubbj.

Wollaston otteneva il palladio disciogliendo la miniera di platino nell'acqua regia, evaporando la soluzione per espellere l'eccesso di acido, ridisciogliendo il cloruro nell'acqua ed agginngendovi goccia a goccia, una soluzione di cianuro di mercurio. Si depone bentosto del cianuro di palladio, in polvere di un bianco giallastro pallido.

Si può anche estrarre il palladio dal residuo che lascia l'azione del sale ammoniaco sulle soluzioni di platino. Se ne precipitano tutti i metalli collo zinco. Si depura il deposito coll'acido idroclorico e coll'acqua. Si discioglie in seguito nell'acqua regia e si espelle l'eccesso di acido oppure si neutralizza colla soda. Finalmente si fa precipitare il palladio col cianuro di mercurio.

Berzélius avendo ritrovato che il cianuro di palladio ottenuto con uno di questi metodi contiene del rame, lo purifica col mezzo seguente. Decompone questo cianuro col fuoco. Ridiscioglie il residuo metallico nell'acqua regia, aggiunge, al liquore una parte e mezza di cloruro di potassio per ogni parte di palladio, ed evapora il tutto a secco aggiungendo di tempo in tempo un poco di acqua regia. Il residuo viene lavato coll'alcool che discioglie il cloruro di potassio, non che il cloruro di rame e di potassio e lascia al contrario il cloruro di palladio e di potassio puro.

Per estrarre il palladio da questo cloruro doppio, lo si mescola con tre volte il suo peso di sale ammoniaco, si riscalda a rosso e si lissivia il residuo. Rimane del palladio polveroso.

Per ottenere il palladio malleabile, bisogna combinare collo zolfo il palladio così preparato, e, dopo di aver fuso ciascuna massa di zolfuro, purificarla colla fusione in un crociuolo aperto, servendosi del borace e di un poco di nitro. Il zolfuro deve in seguito essere torrefatto ad un debole calor rosso, sopra un mattone, e quando ha presa la consistenza pastosa, si comprime per darvi la forma di una focaccia quadrilunga ma perfettamente piana. In questo stato, bisogna arrostitirlo di nuovo lentissimamente ad un debole calor rosso, sino a che divenga spongoso. Durante questa operazione, lo zolfo si sviluppa allo stato di acido zolforoso, specialmente nel momento in cui il calore diminuisce. Quando il pezzo è intieramente raffreddato, lo

si batte con un piccolo martello affine di schiacciare e di condensare le escrescenze spongose della superficie. Bisogna riscaldarlo più volte e batterlo leggermente con molta pazienza, prima che possa sopportare dei colpi un poco forti; ma alla lunga con questo mezzo si rende abbastanza sottile per potere essere passato al laminatojo e ridotto in foglie del grado di sottiliezza che si desidera.

Così preparato questo metallo diviene sempre fragile quando viene riscaldato; forse perchè contiene qualche residuo di zolfo. Wollaston ha fuso qualche volta il palladio per se senza adoperare lo zolfo; ma allora era così duro e così difficile a trattarsi, che si deve assolutamente preferir il primo processo.

Ossido di palladio.

2353. L'ossido di palladio anidro è nero, dotato dallo splendore metallico, e rassomiglia al perossido di manganese. È composto di

1 at. palladio	665,89	86,94
1 at. ossigeno	100,00	13,06
	765,89	100,00

Con una calcinazione violenta, vien ridotto, ed il palladio così ottenuto è grigio con un certo splendore. L'ossido si discioglie lentamente negli acidi forti, e non si combina cogli alcali.

Si ottiene decomponendo il nitrato di palladio col calore e calcinando dolcemente il residuo.

L'idrato che si precipita quando si aggiunge un carbonato alcalino in eccesso ad una soluzione di un sale di palladio, è di un colore brunnastro assai carico. Ad un lieve color rosso, abbandona la sua acqua, e forma cogli alcali delle combinazioni solubili.

Biossido di palladio.

2354. Quest'ossido, che non si è per anche ottenuto che allo stato di combinazione con altri corpi, è formato di

1 at. palladio	665,89	76,90
2 at. ossigeno	200,00	23,10
	865,89	100,00

Si forma quando si versa a poco a poco una soluzione di carbonato di potassa o potassa caustica sul cloruro di palladio e di potassio secco; si separa in tal modo un composto di biossido di palladio, di potassa e d'acqua che si discioglie in un eccesso di alcali; ma la soluzione diviene ben tosto gelatinosa e lascia deporre una gran parte dell'ossido combinato colla potassa. Questo lavato coll'acqua bollente, abbandona la maggior parte della sua acqua, e diviene nero. Riscaldato dopo di essere stato essicato, si decompone con tale violenza che la materia vien gettata lungi. Si discioglie negli acidi e dà delle soluzioni gialle.

Protocloruro di palladio.

2355. Il cloruro di palladio ottenuto disciogliendo il palladio nell'acqua regia, è rosso in soluzione e può cristallizzare; è bruno carico e la sua polvere è gialla; quando ha perduta la sua acqua di cristallizzazione diviene nero. Quando si fa evaporare una soluzione di questo cloruro sino a siccità, se ne decompone una parte; si sviluppa dell'acido idroclorico, e si forma una polvere gialla carica quasi insolubile nell'acqua che è probabilmente un ossicloruro. Se si continua a riscaldare, non si ottiene che del metallo.

Consta di

1 at. palladio	665,89	60,03
2 at. cloro	<u>442,64</u>	<u>39,97</u>
	1108,53	100,00

Il cloruro di palladio forma dei cloruri doppi. Il cloruro doppio di palladio e di potassio si cristallizza in prismi quadrilateri. È solubile nell'acqua e insolubile nell'alcool che lo precipita dalla sua soluzione acquosa sotto forma di pagliette cristalline gialle e splendenti come l'oro.

È composto di

1 at. cloruro di palladio	54,31
1 at. cloruro di potassio	<u>45,69</u>
	100,00

Il cloruro di palladio e di sodio è analogo al precedente. È solubile nell'alcool ed attrae l'umidità dell'aria.

Il cloruro di palladio e d'ammoniaca si discioglie nell'acqua e poco nell'alcool; bollito coll'acqua regia in eccesso, si trasforma in bicloruro. Affetta la forma di una polvere di color di carne. Se si aggiunge ad una soluzione di questo cloruro, dell'ammoniaca, sino a che il precipitato sia disciolto e si abbandoni il liquore all'evaporazione, si depongono dei cristalli scolorati, ed a raggi che costituiscono un altro cloruro doppio di palladio e d'ammoniaca, e che sono d'ordinario mescolati con un terzo cloruro doppio che ha la forma di una polvere gialla.

Bicloruro di palladio.

2356. Il bicloruro di palladio si forma quando si discioglie del cloruro di palladio secco nell'acqua regia concentrata, e si riscalda dolcemente il liquore. Non esiste che allo stato di soluzione ed è di un color bruno così carico che sembra nero. Vi si trova

1 at. palladio	665,89	42,9
4 at. cloro	885,28	57,1
	1551,17	100,0

Quando si diluisce con acqua, sviluppa del cloro e passa allo stato di cloruro.

Quando si mette in contatto col cloruro di potassio, dà un precipitato rosso, carattere che basta per farlo distinguere dal cloruro. Questo cloruro doppio è un poco solubile nell'acqua fredda; ma l'acqua calda lo decompone in parte e si carica di acido idroclorico, mentre il palladio si precipita allo stato di deutossido. Riscaldato sino al punto in cui entra in fusione, abbandona del cloro, e si trasforma in cloruro. Finalmente è un poco solubile nell'acido idroclorico; e consta di un atomo di bicloruro di palladio unito con un atomo di cloruro di potassio.

Zolfuro di palladio.

2357. Il zolfuro di palladio è bianco grigio con isplendor metallico. È fusibile e coll'arrostitura si decompone lentamente. Dà in tal modo una polvere rossa brunastra che sembra essere un zolfato d'ossido di palladio e che si riduce ad una temperatura molto elevata. Facendolo fondere col borace, Wollaston ne ha ottenuto del palladio coerente che può essere malleato e laminato.

Contiene 23,20 di zolfo; si prepara col riscaldare il palladio in polvere collo zolfo, oppure facendo precipitare le soluzioni di palladio coll' idrogeno zolfurato.

Seleniuro di palladio.

2358. Il palladio si combina col selenio facilmente e con produzione di calore. La combinazione è grigia, coerente, ma non si liquefa. Esposto al cannello, sviluppa del selenio; e ad un forte calore, si fonde e dà un bottone metallico grigio biancastro, non duttile e fragile, a frattura cristallina, che contiene ancora del selenio.

Cianuro di palladio.

2359. Il palladio è di tutti i metalli quello che ha più di affinità pel cianogeno. Il cianuro di mercurio lo precipita da tutte le sue soluzioni, ciò che fornisce un mezzo facile di separarlo dagli altri corpi e l'importanza di questa reazione ci ha indotti a parlarne.

Il cianuro di palladio si decompone e si trasforma in palladio metallico, quando si riscalda a rosso. Combinandosi col ciannro di potessio, forma un cianuro doppio solubile nell'acqua, scolorato, cristallizzabile. Evvi anche un cianuro di palladio ammoniacale che possiede le stesse proprietà.

Quando la soluzione di palladio, alla quale si aggiunge il ciannro di mercurio, è acida, il precipitato di cui si tratta, non si forma; e quando contiene del rame il precipitato contiene pure una certa quantità di questo metallo, che vi dà un colore verdastro, e che non può esserne separato che coi mezzi indicati superiormente.

Bicìanuro di palladio.

2360. Questo corpo, di color rosso pallido, è poco stabile, e si ottiene col trattare il composto di bicloruro di palladio e di cloruro di potassio di già menzionato, con una soluzione di ciannro di mercurio.

Carburo di palladio.

2361. Evvi un carburo di palladio che si ottiene col riscaldare una lastra di palladio nella fiamma della lampada a spirito di vino. Questo carburo è nero e facilmente riducibile.

Leghe di palladio.

2362. Il palladio forma delle leghe dure e fragili col ferro, collo stagno, col piombo, col bismuto e col rame.

La lega d'argento e di palladio è dura e non fragile; la lega d'oro è duttile e assai più dura dell'oro. La presenza del palladio distrugge quasi per intero il colore di questo metallo. Forma una lega duttile anche col nicolo.

Il platino ed il palladio formano delle leghe in tutte le proporzioni. Questo metallo diminuisce molto la duttilità del platino, ma vi dà della durezza.

Il palladio ed il mercurio formano due amalgame; l'una liquida che si ottiene agitando una grande quantità di mercurio in una soluzione di palladio; l'altra che si presenta sotto la forma di una polvere nera e contiene 48,7 di mercurio unito con 51,3 di palladio, si produce quando il palladio precipitato dal mercurio è in eccesso; si può riscaldarlo a rosso, senza decomporlo, ma al di sopra di questa temperatura, la separazione ha luogo.

Il palladio è stato ritrovato in combinazione col platino e coll'oro, ma principalmente col primo.

SALI DI PALLADIO.

2363. I sali di palladio sono per la maggior parte solubili; le combinazioni del perossido sono poco note. I sali di protossido sono rossi o gialli brunastri. La loro soluzione è di un rosso intenso giallastro. La potassa ne precipita tutto l'ossido allo stato di idrato ranciato. L'idrogeno zolfurato li precipita in bruno carico. I metalli che precipitano il platino ed il protozolfato di ferro ne precipitano il palladio allo stato metallico. Questi sali sono egualmente ridotti dall'acido zolfoso, quando si innalza la temperatura. La stessa reazione ha luogo quando si distilla l'alcool col quale siasi preventivamente mescolati questi sali. Finalmente il prussiato di potassa forma, nelle loro soluzioni un precipitato giallo di cianuro di palladio e di ferro. Il cianuro di mercurio vi forma un precipitato acolorato di cianuro di palladio.

I zolfuri alcalini vi formano un precipitato bruno nerastro. Il protocloruro di stagno rende le sue soluzioni opache e le precipita in bruno; ma quando esse sono convenientemente diluite, il colore diviene di un bel verde di smeraldo.

Il zolfato di palladio può ottenersi col trattare il metallo

coll'acido zolforico, oppure col decomporre collo stesso acido il nitrato di palladio. Questo sale è rosso, solubile e d'altronde poco noto. Il palladio viene intaccato dal bisolfato di potassa, col sussidio del color rosso.

Quando si arrostitisce il zolfuro di palladio, si ottiene un sotto zolfato insolubile di palladio.

Il nitrato di palladio si ottiene, col trattare il palladio coll'acido nitrico. Si forma una soluzione rossa; ma l'azione è lenta, quando non venga ajutata con un poco di calore. Il nitrato di palladio evaporato, dà una massa rossa che è probabilmente un sotto nitrato. Quando si fa precipitare il nitrato di palladio col cianuro di mercurio, si ottiene un cianuro di palladio che è fulminante.

CAPITOLO XXVI.

RODIO. Composti binari e salini di questo metallo.

2364. **IL** rodio è stato scoperto nel 1804 nei minerali di platino; è rarissimo, poichè non si ritrova in questi minerali che per quattro millesimi, e la separazione è difficile a farsi. Ha il colore del palladio; è duttile ma meno del platino, è durissimo. Dopo l'iridio è il più infusibile dei metalli. È difficilissimo a fondersi anche al cannello a gas idrogeno ed ossigeno, mentre non fa che rammollirsi. La sua densità è eguale a 10,60. Il rodio è inalterabile all'aria, alla temperatura ordinaria; ma riscaldato in polvere a calor rosso, si converte in un ossido composto intermedio tra il protossido ed il perossido. Quest'ossido si riduce ad una temperatura più elevata. Il rodio è inattaccabile dagli acidi, non escluso il nitrico concentrato; è inattaccabile dall'acqua regia concentrata e bollente quando sia purissim; ma quando è in lega vi si discioglie. Viene intaccato dal nitro a secco. Il nitro misto colla potassa, lo intacca fortemente e lo trasforma in sesquiossido. Il rodio si combina direttamente col zolfo, col fosforo e coll'arsenico; si allega con molti metalli e li rende assai duri e fragili, e produce ciò non ostante alcune leghe malleabili.

Quando si è trattata la miniera di platino coll'acqua regia, si è separato il platino dalla dissoluzione col sale ammoniaco ed il residuo è stato ripreso per l'estrazione del palladio, e in fine quest'ultimo metallo ne è stato separato; si tratta di nuovo il residuo per ottenere il rodio.

A questo effetto, si aggiunge al liquore dell'acido idroclorico per decomporre il cianuro di mercurio in eccesso

e di sal marino. Si evapora a secco e si lava la massa col l'alcool. Il tutto si discioglie, eccettuato il cloruro doppio di rodio e di sodio, che rimane sotto forma di una polvere di un bel rosso carico.

Questo sale essiccato e riscaldato a rosso in una corrente di gas idrogeno, si trasforma in rodio ed in sale marino. Lissiviando questa massa, il rodio rimane perfettamente puro.

Una delle proprietà le più caratteristiche del rodio è l'azione che esercita su di lui il bizolfato di potassa. Questa osservazione di Berzélius può essere posta a profitto nel trattamento dei residui del platino per cavarne il rodio.

Quando si riscalda a rosso il rodio con cinque volte il suo peso di bizolfato di potassa, il rodio viene intaccato; e si forma un zolfato doppio di potassa e di rodio. Ma siccome il rodio esige grandissime quantità di bizolfato di potassa, per la sua ossidazione completa, così bisogna di tempo in tempo estrarre il crocinolo dal fuoco, aggiungere dell'acido zolforico alla massa per riprodurre il bizolfato di potassa e riscaldare di nuovo. Tutto il rodio è intaccato, quando una nuova porzione di bizolfato di potassa riscaldata col residuo, non si colorisce più in rosso.

Il zolfato doppio di rodio e di potassa è solubile. Può dunque estrarsi colle lavature.

2365. *Ossidi di rodio.* Dietro esperienze che non gioverebbe ora di descrivere, sembra evidente che debba esistere un ossido di rodio nel quale un atomo di metallo si trova combinato con un atomo di ossigeno, ma sino ad ora non venne ottenuto.

Il sesquiossido di rodio che si forma, come abbiamo di già detto, al momento della calcinazione del metallo colla potassa e col nitro, si combina cogli alcali, ma non viene intaccato dagli acidi. Si prepara col trattare il residuo di questa calcinazione coll'acido nitrico che discioglie la potassa, e che lascia il sesquiossido di rodio allo stato di un idrato di color grigio verdastro, contenente 2 atomi d'acqua combinata con un at. d'ossido.

È composto di

2 at. rodio	1302,8	81,28
3 at. ossigeno	300,0	18,72
	1602,8	100,00

Gli altri ossidi di rodio constano di composti salini formati dall'ossido e dal sesquiossido unito in diverse porzioni.

Il primo di questi ossidi salini si forma, quando si riscalda a rosso il rodio polveroso; questo metallo aumenta al principio rapidamente e di 15. 1/2 per cento in peso e si trasforma in una polvere nera che sembra essere un protossido. Ma l'assorbimento dell'ossigeno non si arresta a questo punto; continuando a far arroventare l'ossido, il suo peso aumenta ancora quantunque lentamente, di circa il 3 per 100 e si forma un nuovo prodotto che sembra essere un composto di ossido e di sesquiossido nelle proporzioni seguenti: $R^3 O^3 + R^2 O^3$.

Un secondo ossido salino, $R^2 O^2 + R^2 O^3$ si produce allorchando si decompone il cloruro di rodio rosa, con una soluzione bollente di potassa caustica. Si presenta sotto la forma di una massa gelatinosa contenente dell'acqua e di una tinta mista di giallo, di bruno e di grigio. Trattato coll'acido idroclorico si decompone e dà due cloruri, l'uno solubile, l'altro insolubile.

Finalmente, quando si riscalda insieme un miscuglio di cloruro doppio di rodio e di potassio, e di carbonato di soda polverizzato, il sesquiossido di rodio che dovrebbe formarsi perde una parte del suo ossigeno, e prende la forma di ossidi salini che sembrano avere la composizione seguente: $R O + 3 R^2 O^3$ oppure $R O + 4 R^2 O^3$.

2366. *Cloruri di rodio.* Il sesquicloruro di rodio si presenta sotto forma di una massa di color bruno nero e non cristallizzata; sopporta senza decomporsi, un sufficiente calore; e giunta al punto in cui si decompone, si trasforma immediatamente in metallo ed in cloro senza passare per un grado intermedio di combinazione. All'aria si risolve in un siroppo bruno, e la sua soluzione è di un bel colore rosso, il suo sapore è metallico e leggermente astrin- gente. È composto di

1 at. rodio	651,4
3 at. cloro	663,9
	1315,3

Si prepara coll'aggiungere a poco a poco dell'acido idroflu-silicico disciolto in una soluzione di cloruro doppio di rodio e di potassio; si sospende tosto che non si forma più fluoruro di silicio e di potassio; si evapora sino a siccità la soluzione filtrata, si aggiunge dell'acido idroclorico e si evapora a secco.

Si ottiene un altro cloruro di rodio col riscaldare questo metallo ridotto in polvere fina in una corrente di cloro.

Questa è una polvere rosa, insolubile nell'acqua e negli acidi, la cui composizione sembra essere $RCh^3 + RCh^3$.

Il sesquicloruro di rodio forma dei composti salini coi cloruri alcalini. Il cloruro di potassio e di rodio si prepara col riscaldare in una corrente di cloro un miscuglio di rodio in polvere fina con un peso eguale di cloruro di potassio. È di un bel colore rosso, solubile nell'acqua ed insolubile nell'alcool. Si cristallizza in prismi rettangolari terminati da una piramide a quattro facce e contiene 41,5 per 100 d'acqua che si può espellere col sussidio del calore. La sua composizione corrisponde a $KaCh^3 + RCh^3 + H^2O$.

Il cloruro di rodio e di sodio diversifica poco dal precedente; ma la sua composizione non è la stessa. È formato di $3NaCh^3 + RCh^3 + H^2O$.

2367. *Zolfuro di rodio*. Il zolfuro di rodio è bianco azurrognolo, metallico, fusibile, indecomponibile col calore ma non colla torrefazione che lo trasforma in protossido. Si ottiene, trattando il cloruro collo zolfo. È composto di

1 at. rodio	651,4	76,4
1 at. zolfo	201,1	23,6
	852,5	100,0

Il zolfuro e l'arseniuro di rodio sono fragilissimi e si decompongono colla torrefazione.

2368. *Leghe di rodio*. Il rodio forma lega col piombo, col rame, col bismuto e produce delle leghe duttili quando è in piccola quantità. Queste leghe rendono il rodio solubile nell'acqua regia.

Quando si fa fondere con 3 a 6 parti di oro o d'argento, altera poco l'aspetto di questi metalli, ma diminuisce la loro fusibilità; e durante il raffreddamento, la superficie della lega si copre di ossido di rodio.

Una piccolissima quantità di questo metallo rende l'acciaio assai più duro e meno facile ad ossidarsi in via umida.

Non si è ancora potuto combinare il rodio col mercurio.

2369. *Sali di rodio*. I sali di rodio sono poco noti; le loro soluzioni concentrate sono rosse intense, gialle o brune, e rosa quando sono diluite. Gli alcali caustici vi formano dopo qualche tempo un precipitato d'idrato di sesquiossido giallo verdastro; i carbonati alcalini non li fanno precipitare; lo zinco ed il ferro ne precipitano il rodio allo stato metallico; l'acido zolfozioso non intorbidava le soluzioni loro. L'acido idrozolfozioso ne precipita il zolfuro

di rodio dopo qualche tempo e col sussidio del calore. Il cianuro giallo di potassio e di ferro non li precipita. Gli idrozolfati di potassa e di ammoniaca non vi producono alcun precipitato immediato.

Il zolfato di rodio si prepara col disciogliere il zolfuro di rodio ottenuto in via umida nell'acido nitrico. È solubile nell'acqua e non si cristallizza.

I zolfati doppi di rodio e di potassa non si cristallizzano nemmeno essi. Uno di questi sali è solubilissimo nell'acqua calda è di color giallo, ed è quello che si forma quando si tratta il rodio col bizolfato di potassa. L'altro è quasi insolubile nell'acqua ed affetta la forma di una polvere bianca che tende un poco al giallo. Questo è quello che si ottiene col far agire il gas zolfoso sul cloruro doppio di rodio e potassio.

Il nitrato di rodio si ottiene, col disciogliere l'ossido di rodio nell'acido nitrico. È di colore rosso carico, non cristallizzabile.

Il nitrato di rodio e di soda è al contrario cristallizzabile; è insolubile nell'alcool, ma si discioglie facilmente nell'acqua.

CAPITOLO XXVII.

PLATINO. *Composti binari e salini di questo metallo.*

1370. **L** minerale di platino venne per lungo tempo rigettato dai metallurgisti del nuovo mondo come una sostanza senza valore. Ma la sua grande densità ed i suoi caratteri singolari avendo fermata l'attenzione di Scheffer, egli lo sottopose nel 1752 ad un esame analitico attento, e vi riconobbe un metallo nuovo che designò col nome di oro bianco, al quale però fu conservato generalmente quello di platino che deriva dal nome spagnuolo *plata*, che significa argento.

Si sono perdute grandissime quantità di minerale di platino nelle antiche escavazioni di oro, poichè si gettava via il minerale di platino per timore che non se ne facesse uso per falsificare l'oro. Attualmente si raccoglie con diligenza. Sono circa quarant'anni che il platino viene impiegato nelle arti. Si incontrarono al principio gravi ostacoli per ottenerlo in *lingot* malleabili; attualmente questo lavoro non offre difficoltà.

L'introduzione degli attrezzi di platino nei laboratori ha prodotto una rivoluzione nella chimica analitica. I vasi preziosi che esso fornisce permettono di far uso di processi sicuri e facili che erano ignoti agli antichi chimici.

Il platino è di color bianco grigio, intermedio tra il ferro e l'argento: è capace di acquistare un bel pulimento; occupa il quinto rango per la malleabilità ed il terzo per la duttilità, ha molta tenacità. È il meno dilatabile dei metalli. La sua densità varia: quando è fuso, è di 19,50; quando è malleato ascende sino a 21,4 oppure 21,5.

Il platino è infusibile ai migliori forni, ciò non ostante vien fuso col cannello a gas idrogeno ed ossigeno senza difficoltà. Quando è ridotto allo stato liquido, produce delle scintille che si innalzano da tutte le parti e che abbruciano nell'aria come se si formasse un ossido. Si può ottenerlo in massa col mezzo del carbone quando veoga fuso in un crociuolo brascato, ma allora diviene agro e fragile, ciò che dipende da un poco di silicio che si è combinato con esso. Il platino non è volatile.

Non viene ossidato dall'aria nè alla temperatura ordinaria nè col mezzo del calore. Non decompone l'acqua in nessun caso. L'acido nitrico non intacca sensibilmente il platino puro, ma lo discioglie quando è in lega con certi metalli solubili in questo acido, come l'argento. L'acido zolfurico e l'acido idroclorico non lo intaccano. L'acqua regia assai concentrata agisce benissimo; viene essa formata con una parte di acido nitrico e 3 d'acido idroclorico.

Gli alcali lo intaccano a caldo, ma la soda assai meno che la potassa, e questa assai meno ancora della litina. Il ciro lo intacca pure, il miscuglio di nitro e di alcali lo intacca fortemente. I perzolfuri alcalini intaccano bene il platino. Lo zolfo non agisce sul platino in massa ma bensì sul platino diviso. Il fosforo e l'arsenico si combinano facilmente col platino. Questo metallo si combina direttamente col cloro gassoso, senza calore. Entra in lega con diversi metalli.

Si ottiene il platino in diversi stati di coesione ed offre allora delle proprietà fisiche così singolari e così variabili che è necessario di ricordarle. Si può distinguere sotto questo rapporto il platino in massa, il platino spongoso, il platino precipitato ed il platino nero.

Il platino in massa vale a dire quello che è stato malleato, possiede i caratteri indicati superiormente. È incapace di assorbire nè di condensare i gas; non ha azione sopra un miscuglio di idrogeno e di ossigeno. Ciò non ostante quando si batte in foglie sottili e si schiacciano queste foglie per formarne delle pallottole acquista la facoltà di determinare la combinazione dell'idrogeno e dell'ossigeno. Diviene duoque rovente in un miscuglio di questi gas e determina la loro espulsione. Questo effetto è più sicuro

quando si riscalda la pallottola nell'acido nitrico concentrato e si fa arroventare in seguito. Dopo il suo intero raffreddamento, agisce assai meglio che prima di questo trattamento. Il platino in fili finissimi, aggomitolato possiede le stesse proprietà.

Il platino spongoso è quello che proviene dalla decomposizione col fuoco, dell'idroclorato di platino e d'ammoniaca. È in isponghie assai porose e poco coerenti. Si arrossa tutto ad un tratto in un miscuglio di idrogeno e di ossigeno e determina l'esplosione del miscuglio.

Si ottiene un prodotto più energico ancora coll'abbruciare della carta impregnata di una soluzione di cloruro di platino. La cenere contiene del platino, assai diviso che gode al più alto grado della facoltà di determinare la combinazione dei due gas.

Quando si fa precipitare una soluzione molto acida di platino collo zinco, si ottiene del platino in polvere assai tenue e dotata di questa proprietà notabile ad un grado veramente straordinario. La più piccola particella basta per determinare l'esplosione del miscuglio gassoso.

Ma tra tutte le varietà di platino, quella che il signor Liebig indica sotto il nome di *nero di platino*, presenta i caratteri i più degni di attenzione.

Per ottenere questo corpo privo da ogni sostanza straniera bisogna trattare con una soluzione concentrata di potassa, del cloruro di platino purissimo. Col mezzo del calore il cloruro si discioglie, e dà al liquore un color nero. Si aggiunge a poco a poco dell'alcool, che produce una effervescenza sommamente viva, e precipita nello stesso tempo una polvere pesantissima, di un nero di veluto, che si fa bollire successivamente con un poco di alcool per compire la reazione, coll'acido idroclorico per estrarre la potassa, colla potassa per levare l'acido idroclorico; e finalmente coll'acqua per estrarre il cloruro di potassio. Si rinnova quest'ultima lavatura quattro o cinque volte, e dopo averla terminata, si fa essiccare il prodotto in una capsula di porcellana senza averla messa in contatto con filtri o con qualunque altra sostanza organica.

La polvere nera così ottenuta è granulare e dura; nell'aria o nell'ossigeno non si infisima, e trattata col gas idrogeno non produce acqua, calcinata fortemente all'aria il suo peso non si cangia, e la potassa non che l'acido idroclorico, non la alterano affatto; ma col sussidio del calore si discioglie facilmente nell'acqua regia e si trasforma intieramente in bicloruro di platino. Umettata con un poco di alcool non produce effervescenza, ma se si opera all'a-

ria e meglio ancora nel gas ossigeno, incomincia tosto ad arroventarsi fortemente, e rimane incandescente ainchè vi è dell'alcool, il quale si converte in acido ecetico. Questo fenomeno è accompagnato da assorbimento d'ossigeno.

Se si fa passare su questo corpo nell'aria, una corrente d'idrogeno, il gas si infiamma istantaneamente. Una particella impercettibile di nero di platino basta per produrre questo effetto. Il nero di platino possiede la proprietà di assorbire e di ritenere fortemente i gas; la quantità di idrogeno che condensa in tal maniera è eguale a 745 volte il suo volume.

Il minerale di platino incontransi in diverse contrade mà sempre nelle stesse sabbie che contengono l'oro e il diamante. Trovasi nel Choco, al Perù, al Brasile, presso Santa-Fè di Bogota. Boussingault ne ha scoperto un filone in questa località.

Ne furono scoperte recentemente due altre giacitare in Siberia al piede dei Monti Ourali; vi si trova come in America, nelle sabbie aurifere.

Tutti i minerali di platino d'America si rassomigliano; quelli di Siberia ne differiscono poco. Il minerale d'America ci arriva in pagliette lenticolari di uno splendore argentino. Si trovano di tempo in tempo delle pepiti più o meno voluminose. Se ne citano di quelle della grossezza di un uovo. Il minerale di Siberia diversifica da quello di America per l'aspetto. È amorfo, in grani alquanto grossi e scoriacei, semi duttili, grigi nerastri e senza splendore. Diviene splendente quando si tratta coll'acido idroclorico che vi leva il perossido di ferro che ricopre la superficie dei grani.

La composizione di questi minerali è complicatissima. Vi si trovano dei grani poco malleabili la cui densità è eguale a 17,70. Contengono in combinazione col platino del palladio, del rodio e dell'osmio. Vi sono dei grani composti di platino, di rodio e di palladio, che costituiscono il minerale di palladio. Sono misti cogli altri, ma si può separarli meccanicamente; la loro struttura è fibrosa, divergente. Questi grani sono piccoli ed in piccola quantità. Vi sono in seguito altri grani in cui l'iridio domina, e che sono composti di iridio e di osmio. Questi grani rassomigliano ai grani di platino; ma sono fragili. La loro densità è di 19,5. Vi si trova ancora dell'oro in pagliette, come anche dell'amalgama l'oro procedente dal trattamento della miniera coll'amalgamazione. Si incontra anche nel minerale di platino, del ferro in isquame, del ferro titanato, dei zolfuri di piombo e di rame.

Protossido di platino.

371. Il protossido di platino è nero, assai voluminoso, rassomiglia al carbone. Si decompone facilmente al di sotto del calor rosso, ed anche con detonazione. L'acido zolforico lo discioglie. Alcuni acidi vegetali lo disciolgono allo stato nascente.

È facile di ridurlo coi corpi combustibili. Forma cogli acidi dei sali poco permanenti che si trasformano in sali di biossido ed in platino metallico. L'acido idroclorico concentrato lo discioglie facilmente, anche a freddo.

Contiene

1 at. platino	1233,2	92,5
1 at. ossigeno	100,0	7,5
	1333,2	100,0

È assai difficile di ottenere questo protossido puro. Il miglior mezzo di prepararlo consiste nel decomporre il protocloruro con un alcali in eccesso. Il protossido si discioglie nell'eccesso di alcali e vi comunica un color verde. L'acido zolforico lo precipita da questa soluzione, sotto la forma di un idrato nero.

Perossido di platino.

372. Il perossido di platino è nero. Si combina coll'acqua e forma un idrato bruno rossastro, come l'idrato di perossido di ferro. Perde facilmente la sua acqua col calore. Si combina cogli acidi e cogli alcali, colle terre alcaline, ed in generale cogli ossidi basici. Si vede quindi che è difficile di ottenerlo puro.

Il mezzo di prepararlo consiste nel decomporre il nitrato di perossido colla soda, versando a poco a poco l'alcali, sino a che siasi decomposta la metà del sale. L'idrato di platino si precipita ed il liquore ritiene un sale doppio. Un eccesso di soda precipiterebbe del sotto nitrato di platino. Questo ossido contiene.

1 at. platino	1233,2	86,05
2 at. ossigeno	200,0	13,95
	1433,2	100,00

Edmond Davy crede che vi sia un ossido di platino in-

termediario ai due precedenti, nel residuo dell'azione dell'acido nitrico sull'ammoniuro di platino. Berzélius crede che si formi parimenti, quando si intacca il platino cogli alcali, ma le proprietà di quest'ossido particolare sono troppo variabili perchè si possa assicurare che non consiste in un semplice miscuglio dei due precedenti ossidi di platino.

Cloruro di platino.

2373. Per ottenere questo cloruro, si fa evaporare a secchezza una soluzione di platino nell'acqua regia. Si polverizza la massa, si pone in una capsula di porcellana e si riscalda ad un calor dolce rimescolando continuamente sino a che non si sviluppi più cloro. Ben inteso che si deve evitare una temperatura troppo elevata, poichè si otterrebbe del platino ridotto. Questo cloruro contiene

1 at. platino	1233,2	73,59
2 at. cloro	442,6	26,41
	1675,8	100,00

Il cloruro è verde, insolubile, inalterabile all'aria. È un poco solubile nell'acido idroclorico, ma si altera e passa allo stato di bicloruro che si discioglie e lascia un residuo di platino metallico. Si discioglie nello stesso tempo molto cloruro, perchè quest'ultimo è solubile in una soluzione di bicloruro. A calor rosso si decompone completamente. Gli alcali caustici possono decomporlo, separandone il protossido che si discioglie negli alcali in eccesso, e danno una soluzione di color verde carico.

Se si aggiunge ad una soluzione di cloruro di platino del cloruro di platino egualmente disciolto, si forma un cloro platinato di potassio, che affetta la forma cristallina prismatica rossa, che si discioglie assai facilmente nell'acqua e non si discioglie nell'alcool. Questo sale consta di

1 at. cloruro di platino	64,23
1 at. cloruro di potassio	35,77
	100,00

Il cloro platinato di soda si ottiene nella stessa maniera; non si cristallizza ed è assai solubile nell'alcool.

Il cloro platinato di ammoniaca, la cui preparazione è ancora la stessa, si cristallizza al contrario in bellissimi cristalli di un rosso carico.

Un composto di cloruro di platino e d'ammoniaca, che è insolubile nell'acqua, nell'alcool ed anche nell'acido idroclorico, si forma quando si aggiunge dell'ammoniaca in eccesso ad una soluzione di protocloruro di platino nell'acido idroclorico. Questo sale è verde e non si cristallizza affatto; contiene

1 at. cloruro di platino	88,63
4 at. ammoniaca	11,34
	99,97

Bicloruro di platino.

2374. Tra tutte le combinazioni del platino, questa è la meglio studiata, ed è anche quella le cui proprietà noi descriveremo più a lungo. Onde rendere più chiara la storia, indicheremo sommariamente i suoi caratteri i più rimarchevoli. Questo bicloruro può unirsi coll'acido idroclorico, e forma in tal modo un idroclorato di cloruro che perde il suo acido colla evaporazione. Si trasforma ad un calor dolce in cloruro salino perdendo del cloro. Un calore più forte lo converte in cloruro. A calor rosso si sviluppa tutto il cloro e non rimane più che del platino in ispugna. Fa le funzioni di acido e forma dei cloruri doppi ben caratterizzati coi cloruri basici. Contiene

1 at. platino	1233,2	58,22
4 at. cloro	885,2	41,78
	2118,4	100,00

Il bicloruro di platino è rosso intenso in soluzione, concentrata, e giallo quando la soluzione è assai diluita. È assai solubile nell'acqua e si cristallizza in prismi col raffreddamento. Il bicloruro esente di acido è difficile ad ottenersi. Bisogna versare dell'acido zolforico concentrato a freddo in una soluzione concentrata di platino; si ottiene del bicloruro anidro che si precipita.

Se si aggiunge del nitrato d'argento alla soluzione, il platino si precipita intieramente e si ha un miscuglio di cloruro d'argento e di cloruro di platino. Se si tratta questo precipitato coll'acido idroclorico, si discioglie tutto il cloruro di platino. Il protonitrato di mercurio produce lo stesso effetto.

Il deutocloruro di platino è solubile nell'alcool.

si gran parte nello studio del platino che abbiamo dovuto trattarne in questa circostanza. Si è col mezzo di questo composto che si ottiene in fatti quasi sempre il platino metallico, e si è sempre colla sua decomposizione che si prepara in grande.

È analogo al cloruro di platino e di potassio. È in polvere gialla, pochissimo solubile nell'acqua, ma un poco più di quello di potassio. Al par di lui è insolubile nell'alcool. Viene decomposto dal calor rosso, ed il residuo consta di platino purissimo in isponga. Si sviluppa dell'azoto dell'acido idroclorico e del sale ammoniaco. Il sale di platino e di potassio non viene decomposto dall'acqua regia, ma lo è quello d'ammoniaca. Si forma del cloruro d'azoto. Bisogna operare questa decomposizione con molta precauzione, a causa del pericolo che presenta. Questo composto contiene

1 at. idroclorato di ammoniaca	669,6	24,1
1 at. bicloruro di platino	2118,4	75,9
	2788,0	100,0

Contiene 44,32 di platino per 100. Questo sale è anidro; si cristallizza in ottosedri.

Cloroplatinato di bario. Questo sale si depone sotto forme di cristalli gialli, quando si abbandona alla evaporazione spontanea una soluzione acquosa di cloruro di platino con un lieve eccesso di cloruro di bario. Dopo di essere stato deparato, i suoi cristalli hanno la forma di prismi romboidali di color giallo ranciato carico. Alla temperatura ordinaria, sono inalterabili all'aria, ma a 70 gradi si sfioriscono. Riscaldandoli di più se ne separa tutta l'acqua di cristallizzazione, e si decompongono; una parte del cloro si sviluppa e si ottiene per residuo del platino metallico e del cloruro di bario. Questo composto contiene

1 at. cloruro di bario	54,56
2 at. bicloruro di platino	33,75
8 at. acqua	11,69
	100,00

Cloroplatinato di stronzio. Si prepara nello stesso modo del precedente; è estremamente solubile nell'acqua e non prende che difficilmente la forma di cristalli regolari. Contiene

Zolfuro di platino.

2375. Il zolfuro di platino può essere preparato per via secca riscaldando la spugna di platino con fiori di zolfo. È grigio nero, debolmente metallico, ed alquanto fosibile. Rassomiglia insufficientemente al perossido di manganese. Uo calor forte non lo decompone per intero, ma lo è completamente colla arrostitura. Corrisponde al protossido e contiene.

1 at. platino	1233,2	85,8
1 at. zolfo	201,1	14,2
	1434,3	100,0

Per via umida si ottiene un bizolfuro decomponendo un sale di platino coll'idrogeno zolforato. Si presenta in una polvere oera o bruna. Si decompone all'aria e si converte in zolfato. Il bizolfuro di platino si combina coi zolfuri alcalini.

2376. *Seleniuro di platino.* Il selenio può combinarsi col platino assai diviso, produceodo un calor vivo. La combinazione forma una polvere grigia. Colla arrostitura, il selenio si ossida facilmente, e si volatilizza, lasciando il platino puro. I crociuoli di platino vengono intaccati dai seleniti quando vi si riscaldano a rosso ed anche dal selenito di ammoniaca quando vi si fa evaporare a secco. La superficie del metallo si trasforma in seleniuro, ed acquista un colore di un grigio azzurrognolo. Per nettarlo si fa arroventare il crocinolo senza coprirlo.

2377. *Fosfuro di platino.* Il fosfuro di platino è grigio azzurrognolo, fusibile, fragile; viene decomposto in parte dal calore, e completamente dalla arrostitura. Si prepara col platino in ispugna e col fosforo.

2378. *Arseniuro di platino.* L'arseniuro è grigio, più carico del platino e fragile. Si può ottenerlo in diverse porzioni. Quando si fondono per esempio 2 parti di platino a d'acido arsenioso ed 1 di potassa, si ottiene dell'arseniato di potassa ed un arseniuro tribasico di platino formato di

1 at. platino	88,8
1 at. arsenico	11,2
	100,0

La densità di questo arseniuro è eguale a 16,4. È fusibile a rosso; si decompone ad un forte calore, ma non mai completamente, e rimane sempre un sotto arseniuro. Colla arrostitura, si decompone facilmente sino ad un certo punto; ciò non ostante le ultime porzioni d'arsenico non possono separarsi, ed il platino che proviene da questo trattamento ne contiene sempre. Per qualche tempo si è considerato questo processo come il migliore per la preparazione del platino, ma in oggi è abbandonato.

2379. *Siliciuro di platino.* Evvi un vero siliciuro di platino che non è duttile e che si forma col riscaldare il platino col carbone in un crociuolo di terra; il platino entra in fusione.

2380. *Boruro di platino.* Il boruro di platino si ottiene col far fondere il platino in ispongia coll'acido borico e col carbone.

2381. *Platino fulminante.* Si conoscono due processi per prepararlo, ed è probabile che i due composti non siano identici. Pronst ha ottenuto del platino fulminante col far agire la potassa sul cloruro di platino ammoniacale. Il composto, così prodotto, detona meno facilmente dell'oro fulminante. È possibile che questo composto contenga del cloro.

Il signor Edmond Davy prepara il platino fulminante in un'altra maniera, e lo ottiene in uno stato analogo a quello dell'oro fulminante prodotto col mezzo dell'ossido d'oro. Si ottiene del zolfato di platino col trattare il zolfo di questo metallo coll'acido nitrico. Aggiunge alla soluzione dell'ammoniaca in lieve eccesso. Si forma un precipitato che si fa bollire con una forte soluzione di potassa, avendo cura di far evaporare fino quasi a siccità. Si stempra nell'acqua, si getta sopra un filtro e si lava. Il prodotto consta di una polvere bruna o nera che detona con forza a 204°. L'acqua non agisce su questo composto. Gli acidi lo decompongono senza sviluppare alcun gaz; si formano dei sali di ammoniaca. Il cloro e lo zolfo lo decompongono pure col sussidio del calore. Questo composto contiene 73,7 per 100 di platino. Considerandolo come un azoturo ammoniacale idrato, formato di 3 at. platino e 4 at. azoto, unito ad 8 at. ammoniaca e 12 at. acqua, si avrebbe per la sua composizione:

Platino	71,8
Azoto	7,0
Ammoniaca	8,3
Acqua	12,9
	100,0

LEGHE DI PLATINO.

2382. Se si potesse conservare qualche dubbio sulla natura delle leghe, i risultati che si ottengono, facendo combinare il platino con altri metalli, basterebbero per dissiperli. Qui la combinazione ha luogo con tutti i caratteri che si osservano nelle reazioni chimiche le più energiche. Nel momento in cui il platino si unisce col piombo, collo zinco, collo stagno o coll'antimonio, la temperatura si innalza sino a rosso bianco completo.

Il platino puro si unisce col potassio, la lega viene decomposta dall'acqua.

Il ferro si combina col platino in tutte le preparazioni come l'acciaio. Parti eguali di platino e di ferro danno una lega cristallina che prende il pulimento il più bello. L'acciaio che contiene 0,01 di platino acquista della tenacità e della elasticità. Il platino unito al ferro diviene più intaccabile dagli acidi, e può essere disciolto dall'acido nitrico.

L'antimonio forma col platino una lega di color grigio carico, decomponibile in parte dal calore, e completamente dall'arrostitura. Lo stagno si combina in tutte le proporzioni col platino. Queste leghe sono più o meno fragili e più o meno fusibili secondo la proporzione del platino.

Lo zinco entra in lega facilmente col platino; la lega si decompone ad una temperatura molto elevata. Si ottiene colla decomposizione di questa lega, del platino agro.

Il bismuto ed il platino formano delle leghe abbastanza fragili che non vengono decomposte intieramente colla copellazione.

Il mercurio si amalgama difficilmente col platino; vi si perviene col far uso di platino in ispugna o con fili finissimi ed operando a caldo. I fili di platino quantunque più densi del mercurio gli soprannotano. Bisogna ritenerli in fondo per amalgamarli. Il mercurio può disciogliere molto platino senza cessare di essere solido. Si può ottenere un amalgama molle che si indurisce a capo di qualche tempo; questa amalgama viene decomposta dal calore. Contiene 63 di mercurio e 37 di platino.

Il piombo ed il platino formano delle leghe fragili che non vengono intieramente decomposte dalla copellazione.

Il rame ed il platino si allegano in tutte le proporzioni e formano delle leghe duttili ed agre, gialle o bianche secondo le proporzioni. Il platino fa scomparire facilmente il colore del rame.

Il nitrato di perossido è bruno carico, si prepara coll'azione dell'acido sul perossido e si trasforma facilmente in sotto sale coll'evaporazione. Forma dei sotto sali doppi, quando si decompone cogli alcali.

ANALISI DELLE SOSTANZE PLATINIFERE.

2384. Il platino si dosa sempre allo stato metallico; si precipita, allo stato di purezza, col ferro e collo zinco e col mercurio. In quest'ultimo caso, è allo stato di una amalgama che si decompone col calore. Si ottiene ancora colla calcinazione dell'idroclorato di platino e di ammoniaca. Finalmente si dosa col cloruro doppio di platino e di potassio che si ha cura di formare in un liquore alcoolico e di lavare coll'alcool.

Il platino si separa facilmente dagli altri metalli.

Il platino ed il rame si separano col disciogliere la lega nell'acqua regia e col precipitare il platino con una lastra di rame. Si separano anche coll'acido nitrico e coll'acido zolfurico concentrato che non disciolgono che il rame.

Il platino e l'argento si separano coll'acido zolfurico quando l'argento domina; nel caso contrario si tratta coll'acido nitrico, che discioglie il tutto e ne precipita l'argento coll'acido idroclorico in eccesso. Se la soluzione non era completa, il residuo consterebbe di platino puro.

Il platino e l'oro sono facili a separarsi; nè l'uno nè l'altro vengono intaccati dall'acido solforico o nitrico; ma il platino lo è quando si trova unito coll'argento. Si aggiunge dunque dell'argento ed il platino si discioglie; l'oro rimane solo. Il platino si separa in seguito dall'argento coll'acido idroclorico.

2385. Quando si saggia l'argento contenente del platino, la coppellazione offre dei fenomeni particolari. Alcuni centesimi di platino si riconoscono facilmente nell'argento; il bottone non è liscio, nè splendente; il suo colore è meno bianco. Se vi è 0,1 di platino, il lampo è debole e senza iride. Se vi è 0,25 di platino non vi è più lampo, il bottone non ha l'aspetto dell'argento puro e rimane scabroso. Per coppedellare la lega d'argento e di platino, si richiede una certa proporzione d'argento; non deve esservi di più di $\frac{1}{3}$ di platino.

Colla coppellazione si può dunque separare tutti i metalli ossidabili dal platino, ma non si può separare il platino dall'argento. Ecco come si opera per fare la spartizione di questi due metalli. Si riduce la lega a contenere ad un di presso due parti d'argento sopra una parte di platino o d'oro. Poichè se la lega è troppo povera in pla-

tino in luogo di aggiungerne, val meglio mettervi dell'oro. Si passa l'assaggio ad un calore fortissimo. Si schiaccia il bottone, si lamina e si riduce in rotolo. Introdotto nel matraccio d'assaggiatore, vi si aggiunge dell'acido zolfurico concentrato e puro; si fa bollire per dieci minuti e si decanta. Si aggiunge del nuovo acido, si fa bollire ancora per 8 o 10 minuti e si decanta di nuovo. Il rotolo ben lavato deve essere riscaldato a rosso in un piccolo crocinolo assorbente come pel saggio d'oro. Rimane del platino puro od una lega d'oro e di platino, quando si è agginato dall'oro al saggio.

Col processo che si è descritto e che è dovuto al signor Darcet, il saggio di tutta le leghe di platino e d'argento può farsi senza difficoltà.

2386. Si è ricercato spesso di falsificare la monete ed i lavori d'oro con leghe o lastre di platino. Fortunatamente è facile di distinguere la presenza del platino per caratteri semplici e sicuri, nel corso ordinario dei saggi. In fatti il bottone di ritorno non presenta il fenomeno del lampo; è appannato e spesso grigio. È schiacciato e fortemente cristallizzato. Alla spartizione, l'acido acquista un color di paglia e si depone del platino in polvere nera nel fondo del matraccio. Quando si versa un eccesso d'acido idroclorico nella soluzione del nitrato d'argento prodotta dalla spartizione, e dopo filtrato il liquore, vi si aggiunge una soluzione di sale ammoniaco, si ottiene un precipitato giallo.

Questi caratteri dinotano la presenza del platino; ma se si tratta di fissarne la proporzione, si soffrono delle difficoltà assai grandi, quando si vuole operare in via secca. Bisogna da prima fissare ad un dipresso le proporzioni della lega. Si può raggiungere lo scopo coll'essame dei caratteri fisici; ma se non si ha la necessaria pratica, si ricorre al metodo seguente.

Si dosa la lega, che può contenere del rame, dell'argento, dell'oro e del platino, nell'acqua regia col mezzo di un calor dolce. Si diluisce con acqua e si filtra. Il cloruro d'argento che rimane sul filtro dà il peso dell'argento. Il liquore filtrato essendo misto col suo volume di alcool, vi si aggiunge un eccesso di sale ammoniaco, si filtra e si calcina il deposito. Il sale doppio di ammoniaca e di platino si decompone, e si ha del platino in spugna. Si aggiunge al liquore rimanente un eccesso di zolfato di ferro e 10 o 12 gramme di mercurio. Si mette il tutto in un fiasco che si agita sino a che l'oro sia amalgamato. Si decanta il liquore e si rinnova l'amalgama che si distilla in

un lungo crocinolo. L'oro rimane. La perdita rappresenta il rame. Si potrebbe scosa alcun dubbio, fare l'analisi esatta collo stesso mezzo; ma il dosare il platino iocootra sempre delle reali difficoltà. Se si volesse operare in via umida, bisognerebbe duoque ricercare di dosare esattissimamente l'argento, l'oro ed il rame. La perdita indicherebbe il rame. Ma io considero piuttosto questo saggio per via umida, siccome destinato a dirigere l'operatore per giungere a farne il saggio per via secca. Il primo può allora farsi celeremente, poichè si ha bisogno di ottenere dei risultati approssimativi soltanto oode avere uoa norma nelle dosi richieste per la spartiziooe.

2387. Il signor Chaudet ha fatto alcuni saggi per fissare l'andameoto da seguirsi nel saggio di queste leghe quateroarie. In generale, egli ha veduto che per dosare il rame, la coppellazione basta. L'argento può sempre essere separato dal bottone di ritorno col mezzo dell'acido zolforico senza perdita ne sopracarico, quando la proporziooe d'argento è conveniente. Allorchè il bottone può essere laminato, se ne richiede assai meno di quando la sua agrezza obbliga di schiacciarlo soltanto col martello.

Fioalmente per separare il platino dell'oro, vi si aggiuoge dell'argento, e si tratta la lega coll'acido nitrico, come in una spartizione d'oro ordinaria. Bisogna che il bottone cootenga tre parti d'argento sopra una d'oro, e sei o sette d'oro sopra una di platino. Bisogna d'altronde fare diverse spartizioni, essendo la lega più difficile ad intaccarsi a causa della presenza del platino. Ecco il metodo seguito dal signor Chaudet, nei tre saggi presi per tipi.

1.° Lega.	Rame	0,550
	Oro	0,100
	Platino	0,100
	Argento	0,250
		1,000

Si passa alla coppella a 21.° pirometrico con 14 gr. di piombo. Si lascia la coppella al fondo della muffola, sino alla fine del saggio. La perdita indica il rame: si lamia il bottone e si fa bollire per 16 minuti coll'acido zolforico, indi per 8 o 10 minuti coo una nuova quantità di acido. Si lava il rótolo e si pesa; la perdita indica l'argento. Si ripassa il residuo alla coppella con 0,800 d'oro puro e 2,700 d'argento. Si tratta il bottone come per una spartizione ordinaria d'oro. Dopo di essere stato sottoposto tre volte

è senza contrasto la più difficile. Questo dipende dalla singolare rassomiglianza che vi è tra i metalli che accompagnano il platino ed un grande numero di elementi che questo minerale contiene.

Il minerale di platino contiene del platino, del palladio, dell'iridio, del rodio, dell'osmio, dell'oro, del mercurio, del piombo, del rame, del ferro, del titanio, del cromo, della silice e dell'allumina. L'analisi può essere semplificata molto con una attenta separazione meccanica; se ne estrae facilmente il ferro titanato, il ferro cromato; si estraggono ancora i gisconti, indi si separa colla calamita tutto ciò che può attaccarvisi. La parte attrattibile si compone di ferro in scaglie e di una lega di platino e di ferro. Se l'analisi è fatta ad uno scopo commerciale, non bisogna dunque far uso della calamita, poichè ne separa del platino.

Si tratta dunque coll'acido idroclorico debole che discioglie il ferro e l'ossido di ferro. Si determina la proporzione del ferro ottenuto con questo mezzo. Si riscalda in seguito il minerale a rosso in una corrente di gas acido carbonico, per separarne il mercurio. Indi si tratta con acqua regia indebolita che discioglie l'oro, il piombo ed il rame. Dopo queste preparazioni che hanno per iscopo di depurare il minerale e che sono inutili, se si opera sopra grani bene scelti, si riduce il minerale in polvere e si tratta coll'acqua regia concentrata.

2389. Per disciogliere il minerale di platino, il signor Berzelius raccomanda di operare sopra 2 gramme, avendo cura però di dosare i principj poco abbondanti sopra una scala più grande, ma allora si trascurano tutti gli altri elementi, per tener conto di uno solo.

La soluzione deve essere fatta in una storta di vetro munita di un recipiente che si mantiene freddo. L'acido che distilla, durante l'operazione, è giallo, non soltanto a causa del cloro, ma ben anche a causa delle piccole dosi di minerale e di soluzione che vengono proiettate. Si distilla sino a che il liquore abbia una consistenza sirupposa; si aggiunge un poco d'acqua nella storta; si decanta con precauzione e si ricolma sulla miniera non intaccata, l'acido che si è condensato nel recipiente. Si distilla di nuovo, ed in generale la miniera si discioglie completamente. Al bisogno si rinnoverebbe l'operazione.

I liquori distillati contengono dell'acido osmico. Queste distillazioni ripetute ne fanno dunque perdere qualche poco. Per dosarlo, si satura quasi questi liquori con della calce e quando sono appena acidi, vi si mette un lieve eccesso d'idrogeno zolfurato; si pone il miscuglio in un fia-

sco che non riesca pieno, e si chiude. Si depona un miscuglio di zolfuro d'osmio e di zolfo che essiccato e pesato, rappresenta 50 a 52 o/o d'osmio.

La soluzione contiene sempre dell'osmiuro d'iridio non intaccato. Quando l'acqua regia adoperata è troppo carica d'acido nitrico, essa contiene inoltre dell'ossido d'iridio. La sua presenza imbarazza poichè passa attraverso de' filtri; bisogna dunque evitare questo inconveniente. L'osmiuro d'iridio essendo raccolto sopra un filtro, si evaporano le acque di lavatura, e si riuniscono al liquore salino.

Si aggiunge a queste acque due volte tanto di alcool a 0,833 di densità, indi una soluzione saturata di cloruro di potassio sino a che si precipita qualche cosa. Il precipitato è di un bel colore giallo di cedro, quando la miniera non contiene iridio; nel caso contrario la sua tinta varia dal giallo rossastro al giallo bruno ed al rosso ciuabro. Si getta sopra un filtro e si lava con un miscuglio d'alcool e di soluzione di cloruro di potassio. Si continuano le lavature sino a che le acque vengono ancora intorbidate dall'idrogeno zolfurato.

Si ottiene in tal modo un miscuglio salino ed un liquore alcoolico che vengono trattati separatamente.

2390. Il miscuglio salino rimasto sul filtro si compone di percloruro di platino, d'iridio, di rodio e di palladio uniti col cloruro di potassio. Questo miscuglio, essiccato e misto col suo peso di carbonato di soda secco, viene posto in un crociuolo di porcellana che si riscalda dolcemente, sino a che tutta la massa sia divenuta nera. I cloruri vengono decomposti; il platino si riduce; gli altri metalli si ossidano. Si lava la massa per disciogliere tutti i sali alcalini, e si pesa il residuo secco.

Si fonde questo con cinque o sei volte il suo peso di bisolfato di potassa, ripetendo questa operazione sinchè il sale si colorisce. Il rodio ed il palladio si trasformano in zolfati doppi, che possono essere disciolti dall'acqua.

Il liquore trattato con un eccesso di carbonato di soda deve essere evaporato a secco; si calcina il residuo in un crociuolo di platino. La sostanza ripresa coll'acqua che si impossessa dei sali alcalini, lascia indietro un miscuglio di ossidi di rodio e di palladio che si riducono coll'idrogeno. Si tratta finalmente il rodio ed il palladio, coll'acqua regia; il palladio si discioglie solo. Si satura il liquore e si fa precipitare il palladio col cianuro di mercurio. Si ha dunque in tal modo il peso del palladio e del rodio.

Per separare il platino e l'ossido d'iridio, basta di trattare il miscuglio da prima coll'acqua regia debole, indi con

un miscuglio di acqua regia concentrata e di sal marino. Questi due agenti disciolgono il platino ed intaccano appena l'ossido d'iridio, che si deve lavare con una soluzione di sal marino, indi con una soluzione di sale ammoniac; finalmente si abbruccia il filtro e si riduce l'iridio coll'idrogeno. L'iridio essendo noto, si calcola la quantità di ossido che esso rappresenta, e deducendo il suo peso da quello del miscuglio, rimane il platino. Il liquore ottenuto, quando si tratta il miscuglio coll'acqua regia e col sal marino, contiene d'ordinario un poco d'iridio. Si può evaporare, calcinare il residuo col carbonato di soda e ricominciare l'operazione.

2391. Il liquore alcoolico contiene dei cloruri d'iridio, di sodio, di palladio, di rame, di ferro e di manganese. Vi si fa passare un eccesso d'idrogeno zolfurato; si raccoglie il precipitato ottenuto, si lava e si mette da parte. Questo è un miscuglio di zolfuri d'iridio, di rodio, di palladio e di rame. I liquori sottoposti all'evaporazione per espellere l'alcool, ne forniscono una nuova quantità che aderisce alle capsule. Si riprende questa porzione coll'ammoniaca che la discioglie; si evapora la soluzione a secco, e si mescola il residuo col precipitato ottenuto al principio. Si arrostitisce il tutto e si ottengono in tal modo degli ossidi di iridio e di rodio, e dei zolfati di palladio e di rame. Questa massa, trattata coll'acido idroclorico, lascia un residuo formato di ossidi d'iridio e di rodio; i sotto zolfati di palladio e di rame si disciolgono.

Si prende la soluzione acida vi si aggiunge del cloruro di potassio ed un poco di acido nitrico. Si evapora a secco. Il residuo contiene allora dei percloruri di rame e di palladio combinati coi cloruri alcalini; si lava coll'alcool a 0,833 di densità che discioglie il cloruro di potassio libero ed il cloruro doppio di rame. Rimane dunque soltanto il cloruro doppio di palladio, il cui peso rappresenta 28,24 per 100 di palladio. Il liquore che contiene il rame può essere fatto precipitare coi mezzi ordinarij.

Il miscuglio di ossidi di iridio e di rodio lasciato dall'acido idroclorico, viene ripreso dal solfato acido di potassa. Se ne separa in tal modo il rodio. Si può aggiungere se l'ossido d'iridio contiene del platino, e separare coll'acqua regia l'iridio ed il platino.

2392. Il liquore trattato coll'idrogeno zolfurato, contiene ancora del cloruro di ferro, delle tracce d'iridio, di rodio e di manganese. Quest'ultimo può essere trascurato. Si perossida il ferro coll'acido nitrico; si precipita col mezzo dell'ammoniaca. Il precipitato trasporta seco un poco di

	Non magnetico.	Magnetico.
Platino	78,94	73,58
Iridio.	4,97	2,35
Rodio.	0,86	1,15
Palladio	0,28	0,30
Ferro.	11,04	12,98
Rame.	0,70	5,20
Osmiuro { In grani. . . .	1,00	0,00
d' iridio. { In iscaglie . . .	0,96	0,00
	Sostanze insolubili.	0,00
	98,75	97,86

Goroblagodat. Siberia. Questo minerale non contiene alcun grano magnetico, ed offre una notevole particolarità per ciò che non contiene iridio. Il signor Berzélius ne ha ritrovato che ne conteneva una traccia in un saggio, ciò che dimostra che possono trovarsi qua e là; ma di rado, dei grani contenenti dell'iridio. Ecco la sua composizione.

Platino	86,50
Rodio.	1,15
Palladio	1,10
Rame.	0,45
Ferro.	8,32
Osmiuro d' iridio	1,40
	98,92



INDICE DELLE MATERIE

CONTENUTE NEL VOLUME SECONDO.

LIBRO TERZO.

Caratteri fisici dei metalli.	Pag.	6	3. ^o Metalli che soltanto si agglomerano	Pag.	25
Caratteri chimici de' metalli e dei loro composti binarii.	"	6	4. ^o Metalli che neppure si agglomerano		ivi
Dei sali metallici.	ivi		CAPITOLO II.		
CAPITOLO I.			Delle leghe		39
Proprietà fisiche dei metalli	"	7	Rame e zinco		45
Metalli duttili o malleabili	"	13	Rame e stagno		46
Metalli fragili	"	14	Rame, zinco e stagno.		47
Metalli classificati nell'ordine della loro maggiore facilità a passare pel laminatoio	ivi		CAPITOLO III.		
Metalli disposti approssimativamente nell'ordine della loro maggior facilità di passare per la trafilatura	16		Azione dell'ossigeno sui metalli. — Ossidi metallici in generale		52
Numero de' kilogrammi necessari per rompere un filo di 2 millimetri di diametro	18		Classificazione degli ossidi		71
Metalli disposti nell'ordine della loro maggior durezza	ivi		Prospetto degli ossidi metallici		73
Prospetto delle dilatazioni lineari dei metalli tra 0° e 100° centigradi.	22		Proprietà degli ossidi metallici		76
1. ^o Punto di fusione dei metalli che si fondono al di sotto del calor rosso	25		Preparazione		91
2. ^o Punto di fusione dei metalli infusibili al di sotto del calor rosso.	ivi		CAPITOLO IV.		
			Azione del cloro sui metalli. — Cloruri metallici in generale.		98
			Prospetto de' cloruri metallici		102
			Prospetto dei cloruri disposti per ordine di tendenza		104
			CAPITOLO V.		
			Bromuri metallici		118
			CAPITOLO VI.		
			Ioduri metallici		119
			CAPITOLO VII.		
			Fluoruri metallici		123
			CAPITOLO VIII.		
			Zolfuri metallici		125

CAPITOLO IX.

Seleniuri metallici. Pag. 129

CAPITOLO X.

Fosfuri metallici . . . " 130

CAPITOLO XI.

Arseniuri metallici . . . " 132

CAPITOLO XII.

Combinazioni dell' azoto
coi metalli . . . " 133

CAPITOLO XIII.

Carburi metallici . . . " 136

Siliciuri metallici . . . " ivi

Boruri metallici . . . " ivi

CAPITOLO XIV.

Combinazioni dell' idro-
geno coi metalli . . . " 137

CAPITOLO XV.

Delle combinazioni che
hanno luogo tra i com-
posti binarij ed i sali
propriamente detti . . . iviProspetto dei colori dei
diversi sali, esclusi i
cromati . . . " 142Prospetto del sapore dei
differenti sali . . . " 144Prospetto dei miscugli fri-
gorifici . . . " 147

CAPITOLO XVI.

Iorati Pag. 161

CAPITOLO XVII.

Caratteri generici dei sali
formati dagli acidi mi-
nerali non metallici. " 162

Clorati " 163

Perclorati " 164

Cloriti o cloruri d'ossido " 165

Bromati " 168

Iodati " 169

Ioditi " 170

Zolfati " ivi

Zolfiti " 173

Ipozolfati " 174

Ipozolfiti " ivi

Seleniati " 177

Seleniti " ivi

Nitrati " 178

Ipouitriti " 181

Ipo-azotiti " 182

Fosfati " ivi

Pirofosfati " 185

Fosfiti " 186

Arsenati " ivi

Arseniti " 188

Borati " 189

Carbonati " 191

Silicati " 193

LIBRO QUARTO.

CAPITOLO I.

Potassio; ossidi, cloruro,
bromuro, ioduro, fluo-
ruro, zolfuro, seleniuro
fosfuro, azoturo, car-
buro di potassio, sali
di potassa formati da-
gli acidi minerali non
metallici " 198

Potassio " 199

Perossido di potassio " ivi

Protoossido di potassio o

potassa " 200

Idrato di protoossido di

potassio " ivi

Cloruro di potassio . . . " 206

Bromuro di potassio. " 207

Ioduro di potassio . . . " 208

Poly-ioduri di potassio. " 210

Fluoruro di potassio. " 211

Idrofluato di fluoruro di

potassio " 212

Zolfuro di potassio . . . " ivi

Zolfuro di potassio . . . " 214

Bisolfuro di potassio. " 215

Trisolfuro di potassio. " ivi

3 1/2 Zolfuro di potas-

sio " 216

Quadrisolfuro di potas-

sio " 217

4	172	Zolfuro di potassio.	Pag. 218
		Quintizolfuro di potassio.	" ivi
		Perzolfuro di potassio. "	219
		Idro zolfato di zolfuro di potassio.	" ivi
		Piroforo.	" 221
		Seleniuri di potassio. "	223
		Azoturo di potassio. "	ivi
		Fosforo di potassio. "	ivi
		Arseniuro di potassio. "	224
		Carburo, boruro e siliciuro di potassio.	" ivi
		Sali di potassa.	" ivi
		Clorato di potassa.	" 225
		Clorito di potassa.	" 226
		Bromato di potassa.	" ivi
		Iodato di potassa.	" ivi
		Zolfato di potassa.	" 227
		Bizolfato di potassa.	" ivi
		Ipozolfato di potassa. "	228
		Zolfito di potassa.	" ivi
		Ipozolfito di potassa. "	229
		Selenito di potassa.	" ivi
		Fosfato di potassa.	" ivi
		Bifosfato di potassa.	" 230
		Fosfito di potassa.	" ivi
		Ipfosfito di potassa.	" ivi
		Nitrato di potassa.	" ivi
		Iponitrato di potassa. "	232
		Arseniato di potassa.	" ivi
		Bi-arseniato di potassa. "	ivi
		Arsenito di potassa.	" 233
		Borato di potassa.	" ivi
		Carbonato di potassa.	" ivi
		Bicarbonato di potassa. "	234
		Estrazione del potassio. "	ivi

CAPITOLO II.

Sodio, ossidi, cloruro, bromuro, ioduri, fluoruri, zolfuri, seleniuri, fosfuro, azoturo, arseniuro di sodio, sali di soda formati dagli acidi minerali non metallici. "	235
---	-----

Sodio.	Pag. 235
Sesquiossido di sodio. "	236
Protossido di sodio o soda.	" ivi
Idrato di protossido di sodio.	" ivi
Cloruro di sodio, sal marino.	" 237
Bromuro di sodio.	" 238
Ioduro di sodio.	" ivi
Fluoruro di sodio.	" ivi
Zolfuri e seleniuri di sodio.	" 239
Fosfuro di sodio.	" ivi
Azoturo di sodio.	" ivi
Arseniuro di sodio.	" ivi
Sali di soda.	" 240
Clorato di soda.	" ivi
Clorito di soda.	" ivi
Iodato di soda.	" 241
Iodito di soda.	" ivi
Zolfato di soda.	" 242
Zolfito di soda.	" 243
Ipozolfato di soda.	" ivi
Ipozolfato di soda.	" 244
Seleniato di soda.	" ivi
Selenito di soda.	" ivi
Biselenito di soda.	" 245
Quadriselelenito.	" ivi
Fosfato di soda.	" ivi
Pirofosfato di soda.	" 246
Bifosfato di soda.	" 247
Ipfosfito di soda.	" ivi
Fosfito di soda.	" ivi
Arseniato di soda.	" 248
Arsenito di soda.	" ivi
Nitrato di soda.	" ivi
Iponitrato di soda.	" 249
Borato di soda (Borace) "	ivi
Borato di soda ottaedro. "	253
Silicato di soda.	" 254
Carbonato di soda.	" 255
Sesqui carbonato di soda.	" 257
Bicarbonato di soda.	" 258
Estrazione del sodio.	" 259

CAPITOLO III.

Litio; ossido e cloruro di litio; sali di litina formati dagli acidi minerali non metallici	Pag. 159
Idrato d'ossido di litio (<i>Litina</i>)	ivi
Cloruro di litio	161
Sali di litina	ivi
Zolfato di litina	ivi
Nitrato di litina	162
Borato di litina	ivi
Carbonato di litina	ivi

CAPITOLO IV.

Bario, ossidi, cloruro, bromuro, ioduro, fluoruro, zolfuro di bario; sali di barite formati dagli acidi minerali non metallici	163
Bario	ivi
Ossido di bario (<i>Barite</i>)	164
Idrato di barite	ivi
Biossido di bario	165
Cloruro di bario	166
Bromuro di bario	167
Ioduro di bario	ivi
Fluoruro di bario	ivi
Zolfuro di bario	168
Sali di barite	ivi
Clorato di barite	ivi
Iodato di barite	169
Zolfato di barite	ivi
Zolfito di barite	170
Ipozolfato di barite	ivi
Selenito di barite	171
Biselenito	ivi
Fosfato di barite	ivi
Fosfito di barite	172
Iposofito di barite	ivi
Arsenato di barite	ivi
Arsenito di barite	173
Nitrato di barite	ivi
Iposozotito di barite	ivi
Carbonato di barite	174

CAPITOLO V.

Stronzio; ossidi, cloruro, ioduro, zolfuro di stronzio; sali di stronziana formati dagli acidi minerali non metallici	Pag. 174
Ossido di stronzio (<i>Stronziana</i>)	175
Idrato di stronziana	ivi
Biossido di stronzio	ivi
Cloruro di stronzio	176
Ioduro di stronzio	ivi
Zolfuro di stronzio	177
Sali di stronziana	ivi
Clorato di stronziana	ivi
Iodato di stronziana	ivi
Zolfato di stronziana	ivi
Ipozolfato di stronziana	178
Ipozolfito di stronziana	ivi

Selenito di stronziana	179
Nitrato di stronziana	ivi
Fosfato di stronziana	180
Iposofito di stronziana	ivi
Fosfito di stronziana	ivi
Carbonato di stronziana	ivi

CAPITOLO VI.

Calcio; ossidi, cloruro, bromuro, ioduro, fluoruro, zolfuro, seleniuro, fosfuro di calcio; sali di calce formati dagli acidi minerali non metallici	181
Protossido di calcio (<i>Calce</i>)	ivi
Idrato di calce	ivi
Biossido di calcio	183
Cloruro di calcio	ivi
Bromuro di calcio	184
Ioduro di calcio	ivi
Fluoruro di calcio	ivi
Zolfuro di calcio	185
Seleniuro di calcio	186
Fosfuro di calcio	ivi
Sali di calce	187
Clorato di calce	ivi

Iodato di calce . . .	Pag. 287
Clorito di calce . . .	" 288
Zolfato di calce . . .	" ivi
Zolfito di calce . . .	" 289
Ipozolfito di calce . . .	" ivi
Ipozolfato	" 290
Selenito di calce . . .	" ivi
Biselenito	" ivi
Fosfato di calce . . .	" ivi
Fosfato sesquibasico . . .	" 291
Fosfato delle ossa . . .	" 292
Sesqui-fosfato di calce . .	" ivi
Bifosfato di calce . . .	" 293
Ipfosfite di calce . . .	" ivi
Nitrato di calce . . .	" ivi
Arsenato di calce . . .	" 294
Silicato di calce . . .	" ivi
Carbonato di calce . . .	" 295

CAPITOLO VII.

Magnesio, ossido, cloruro, bromuro e ioduro di magnesio; sali di magnesio formati dagli acidi minerali non metallici	" 296
Ossido di magnesio (Magnesia)	" ivi
Idrato di magnesio . . .	" ivi
Cloruro di magnesio . . .	" 297
Ioduro di magnesio . . .	" ivi
Bromuro di magnesio . . .	" 298
Zolfuro di magnesio . . .	" ivi
Sali di magnesio	" ivi
Clorato di magnesio . . .	" 299
Zolfato di magnesio . . .	" ivi
Zolfito di magnesio . . .	" 300
Ipozolfato di magnesio . .	" ivi
Fosfato di magnesio . . .	" 301
Fosfito di magnesio . . .	" ivi
Ipfosfite di magnesio . . .	" 302
Nitrato di magnesio . . .	" ivi
Arsenato di magnesio . . .	" ivi
Borato di magnesio . . .	" 303
Silicati di magnesio . . .	" ivi
Carbonato di magnesio . .	" ivi

CAPITOLO VIII.

Ittrio, ossido, cloruro,

bromuro, ioduro, zolfuro, seleniuro e fosforo d'ittrio; sali d'ittrio formati degli acidi minerali non metallici	Pag. 304
Ittrio	" ivi
Ossido d'ittrio od ittria . .	" 305
Cloruro d'ittrio	" 306
Bromuro e ioduro d'ittrio	" 307
Zolfuro d'ittrio	" ivi
Seleniuro d'ittrio	" ivi
Fosforo	" ivi
Sali d'ittria	" ivi
Zolfato d'ittria	" ivi
Nitrato d'ittria	" 308
Carbonato d'ittria	" ivi

CAPITOLO IX.

Alluminio; ossido; cloruro, bromuro, ioduro, zolfuro, seleniuro, fosforo e arseniuro d'alluminio; sali d'allumina formati dagli acidi minerali non metallici	" 309
Alluminio	" ivi
Allumina, ossido d'alluminio	" 310
Idrati d'allumina	" 312
Cloruro di alluminio . . .	" 314
Bromuro d'alluminio . . .	" 315
Ioduro d'alluminio	" ivi
Zolfuro d'alluminio	" ivi
Seleniuro, fosforo ed arseniuro	" 316
Sali d'allumina	" ivi
Zolfato d'allumina	" ivi
Zolfato d'allumina tri-basico	" 317
Zolfato d'allumina octo-basico	" ivi
Zolfito d'allumina	" 318
Nitrato d'allumina	" ivi
Fosfato di alluminio	" ivi
Arsenato d'allumina	" 319
Borato d'allumina	" ivi
Lapis Lazuli, Oltremare . .	" ivi

CAPITOLO IX.

Del gesso Pag. 423

CAPITOLO X.

Vetro, cristallo, strazza

ossia brilli e smalti " 425

Classificazione e composizione dei vetri . . . " 428

Proprietà del vetro . . . " 436

Fabbricazione del vetro. " 454

Vetro solubile " 458

Vetro di Boemia—Crown-glass " 466

Vetri da finestre " 468

Primo composto " 469

Secondo composto " ivi

Terzo composto " 470

Degli specchi " 474

Vetro da bicchieri " 481

Vetro da bottiglia " 482

Cristallo. " 485

Flint-glass " 491

Strass incolore e colorato " 492

Smalto " 497

CAPITOLO XI.

Stoviglie " 500

Composizione delle paste. " 507

Lavorazione " 509

Cottura " 512

Cottura delle vernici " 516

Porcellana tenera " 518

Porcellana inglese " 521

Vernici per questi due composti " 523

Vernice per quest'ultima pasta " ivi

Porcellana dura o cinese " ivi

Dei grès " 529

Grès colorato di Wedgwood " 531

Terraglia fina a vernice trasparente " 532

Dalle terraglie comuni. " 537

Croglioli " 540

Delle tegole, dei mattoni

e d'altre terre cotte. Pag. 544

Dei mattoni " 545

CAPITOLO XII.

Pittura in colori vetrifi-

cabili. Pittura sulla por-

cellana, sul vetro, sulla

terraglia, sullo smalto.

Applicazione dei me-

talli sopra queste di-

verse sostanze. " 549

Dipintura sulla porcel-

lana dura " 551

Processo per i colori coi

numeri in uso alla ma-

nifattura di Sèvres " 556

Pittura sul vetro. " 564

CAPITOLO XIII.

Estrazione del nitrato di

potassa; nitriere natu-

rali ed artificiali " 567

Teorica della formazione

dei nitrati " ivi

Nitriere naturali. " 572

Nitriere artificiali " 575

Nitriere in istrati " 576

Nitriere in muro " 577

Estrazione del nitrato di

potassa " 579

Raffinazione del nitro " 591

Saggio del nitro " 596

CAPITOLO XIV.

Polvere da cannone. —

Sue proprietà, sua pre-

parazione e suoi usi. " 598

Preparazione e scelta del-

le materie prime " 599

Dosi per la polvere. " 606

Miscugli fatti col carbone

di canape " 612

Fabbricazione della pol-

vere " 614

Proprietà della polvere. " 625

Saggio delle polveri. " 628

CAPITOLO XV.

Preparazione del cloruro

di calce " 629

INDICE DELLE MATERIE

CONTENUTE NEL VOLUME TERZO.

LIBRO SESTO.

CAPITOLO I.

Manganese. Composti binarij e salini di questo metallo . . . Pag. 5

Acidi del manganese . . . » 12

Sali di manganese . . . » 14

Analisi delle sostanze manganesifere . . . » 16

CAPITOLO II.

Ferro. Composti binarij e salini di questo metallo . . . » 18

Protossido di ferro . . . » 24

Perossido o sesquiossido di ferro . . . » 25

Idrato di perossido di ferro . . . » 28

Ocre . . . » 32

Deutossido di ferro . . . » 35

Analisi di un miscuglio di protossido e di perossido di ferro . . . » 40

Protocloruro di ferro . . . » 42

Percloruro di ferro . . . » 43

Bromuri di ferro . . . » 44

Joduri di ferro . . . » 45

Fluoruro di ferro . . . » 46

Zolfuro di ferro . . . » 47

Sesquizolfuro di ferro . . . » 51

Bizolfuro di ferro . . . » 52

Seleniuro di ferro . . . » 54

Fosfuro di ferro . . . » 55

Arseniuro di ferro . . . » 57

Mispikel . . . » 59

Azoturo di ferro . . . » 60

Boruro di ferro . . . » 60

Siliciuro di ferro . . . » 61

Carburi di ferro . . . » 62

Ghise grigie ottenute col carbone di legna. *Pag.* 63

Ghise grigie ottenute col coke . . . » 64

Ghise bianche ottenute col carbone di legna. » 65

Acciaj. » 72

Sali di ferro . . . » 82

Zolfati di ferro . . . » 84

Allume di ferro . . . » 90

Allume di pinna . . . » 91

Zolfiro di protossido di ferro . . . » 92

Ipozolfiro di protossido di ferro . . . » 93

Seleniti di protossido di ferro . . . » 94

Selenito di perossido di ferro . . . » 95

Nitrati di ferro . . . » 96

Fosfato di protossido di ferro . . . » 97

Fosfato di protossido di ferro e di protossido di manganese . . . » 98

Fosfato di perossido di ferro . . . » 99

Arseniato di protossido di ferro . . . » 100

Arseniato di protossido e di perossido di ferro. » 101

Arseniato di perossido di ferro . . . » 102

Borati di ferro . . . » 103

Carbonati di ferro . . . » 104

Silicati di ferro . . . » 105

Analisi delle sostanze riferire . . . » 106

CAPITOLO III.

Stagno. Composti binarij e salini di questo metallo	Pag. 119
Protossido di stagno. " "	122
Acido stannico. Dentossido o perossido di stagno	" 123
Protocloruro di stagno. " "	125
Bicloruro di stagno. Liquore fumante di Libavio	" 127
Bromuri di stagno	" 130
Ioduri di stagno	" 131
Protozolfuro di stagno. " "	132
Sesquizolfuro di stagno. " "	133
Bizolfuro di stagno	" 134
Seleniuro di stagno	" 137
Fosfuro di stagno	" 138
Arseniuro di stagno. " "	139
Sali di stagno	" 140
Zolfati di stagno	" 141
Ipozolfati di stagno. " "	142
Selenizi di stagno	" 143
Nitrati di stagno	" 144
Fosfati di stagno	" 145
Arsenati di stagno	" 146
Borati di stagno	" 147
Carbonati di stagno	" 148
Stannati	" 149
Lega di stagno e ferro. " "	150
Analisi e saggi delle sostanze stannifere	" 151

CAPITOLO IV.

Zinco. Composti binarij e salini di questo metallo	" 155
Protossido di zinco	" 158
Perossido di zinco	" 159
Cloruro di zinco	" 160
Bromuro di zinco	" 161
Ioduro di zinco	" 162
Zolfuro di zinco	" 163
Ossizolfuri di zinco	" 164
Seleniuro di zinco	" 165
Arseniuro di zinco	" 166
Fosfuro di zinco	" 167

Sali di zinco	Pag. 165
Zolfato di zinco	" 166
Ipozolfato di zinco	" 167
Zolfito di zinco	" 168
Ipozolfito di zinco	" 169
Seleoito di zinco	" 170
Nitrato di zinco	" 171
Arsenati di zinco	" 172
Fosfato di zinco	" 173
Borato di zinco	" 174
Carbonati di zinco	" 175
Silicati di zinco	" 176
Calamine	" 177
Alluminato di zinco; spinello zincifero	" 178
Brucite e fraockhoite. " "	179
Leghe di zinco	" 180
Saggi dello zinco	" 181

CAPITOLO V.

Cadmio. Composti binarij e salini di questo metallo	" 182
Ossido di cadmio	" 183
Cloruro di cadmio	" 184
Bromuro di cadmio	" 185
Ioduro di cadmio	" 186
Zolfuro di cadmio	" 187
Fosfuro di cadmio	" 188
Sali di cadmio.	" 189
Zolfato di cadmio	" 190
Nitrato di cadmio	" 191
Fosfato di cadmio	" 192
Borato di cadmio	" 193
Carbonato di cadmio. " "	194
Saggi di cadmio	" 195

CAPITOLO VI.

Niccolo. Composti binarij e salini di questo metallo	" 196
Protossido di niccolo. " "	197
Perossido di niccolo. " "	198
Cloruro di niccolo	" 199
Bromuro di niccolo	" 200
Ioduro di niccolo	" 201
Protozolfuro di niccolo. " "	202
Sotto-zolfuro di niccolo. " "	203
Fosfuro di niccolo	" 204

Arseniuri di niccolo. Pag. 195	CAPITOLO VIII.
Zolfo arseniuro di niccolo " 196	Cerio, Composti binarij e salini di questo metallo Pag. 240
Sali di niccolo " 198	Protossido di cerio " 241
Zolfato di niccolo " 199	Perossido di cerio " 242
Zolfati doppi di niccolo " 200	Ossido salino di cerio " 243
Selenito di niccolo " 201	Cloruro di cerio " 244
Nitrato di niccolo " 202	Bromuro di cerio " 245
Arseniato di niccolo " 203	Fluoruro di cerio " 246
Arsenito di niccolo " 204	Zolfuro di cerio " 247
Fosfato di niccolo " 205	Seleniuro di cerio " 248
Silicato di niccolo " 206	Fosforo di cerio " 249
Borato di niccolo " 207	Carburo di cerio " 250
Carbonato di niccolo " 208	Carburi di cerio " 251
Preparazione del niccolo " 209	Zolfato di protossido di cerio " 252
Preparazione del niccolo " 210	Zolfato di perossido di cerio " 253
Analisi dei prodotti niccoliferi " 211	Selenito di dentossido di cerio " 254
CAPITOLO VII.	Selenito di protossido di cerio " 255
Cobalto, Composti binarij e salini di questo metallo " 212	Nitrato di protossido di cerio " 256
Protossido di cobalto " 213	Nitrato di perossido di cerio " 257
Perossido di cobalto " 214	Fosfato di cerio " 258
Ossido salino " 215	Arseniato di cerio " 259
Cloruro di cobalto " 216	Carbonato di protossido di cerio " 260
Bromuro di cobalto " 217	Silicati di cerio " 261
Zolfuri di cobalto " 218	Trattamento de' minerali di cerio " 262
Sesquizolfuro di cobalto " 219	Analisi delle sostanze cerifere " 263
Bizolfuro di cobalto " 220	CAPITOLO IX.
Seleniuro di cobalto " 221	Tungstene, Composti binarij e salini di questo metallo " 264
Fosforo di cobalto " 222	Protossido di tungsteno " 265
Sali di cobalto " 223	Acido tungstico " 266
Zolfato di cobalto " 224	Cloruri di tungsteno " 267
Zolfato di cobalto e di potassa " 225	Zolfuro di tungsteno " 268
Ipozolfato di cobalto " 226	Perzolfuro di tungsteno " 269
Selenito di cobalto " 227	Tungstati " 270
Nitrato di cobalto " 228	Wolfram, Tungstato di ferro e di manganese " 271
Fosfato di cobalto " 229	
Arseniato di cobalto " 230	
Arsenito di cobalto " 231	
Carbonato di cobalto " 232	
Trattamento delle miniere di cobalto " 233	
Analisi dei prodotti cobaltiferi " 234	

Tungstato di piombo. Pag. 264	Titanati. Pag. 290
Tungstato di tungsteno.	Titanati di ferro. . . " 292
Acido tungstoso. . . " ivi	Analisi delle sostanze ti-
Analisi delle sostanze	tanifere. " 293
tungstifere. " ivi	CAPITOLO XIII.
CAPITOLO X.	Telluro. Composti binarj
Molibdeno. Composti bi-	e salini di questo me-
narj e salini di questo	metallo. " 294
metallo. " 265	Acido idro-tellurico. . . " 296
Protossido di molibdeno. " 266	Ossido di telluro od aci-
Deutossido di molibdeno. " ivi	do tellurico. " 297
Acido molibdosio. . . . " 267	Cloruro di telluro. . . . " 298
Acido molibdico. . . . " 268	Ioduro di telluro. . . . " ivi
Cloruri di molibdeno. . . " 269	Zolfuro di telluro. . . . " ivi
Bi-joduro molibdeo. . . " 270	Seleniuro di telluro. . . " 299
Bi-fluoruro di molibdeno. " ivi	Telluriuri. " ivi
Trifluoruro di molibde-	Telleriuro di potassio. . . 300
no. " ivi	Telluriuro di alluminio. . . ivi
Zolfuro di molibdeno. . . " ivi	Telluriuro di glucinio. . . ivi
Trizolfuro di molibdeno. " 271	Telluriuro di piombo. . . ivi
Sali di molibdeno. . . . " ivi	Telluriuro di mercurio. . . 301
Molibdati. " 273	Telluriuro d'argento. . . ivi
Analisi delle sostanze mo-	Telluro grafico. " 302
libdifere. " 274	Telluro giallo. " 303
CAPITOLO XI.	Telluro fogliettato. ivi
Tantalo o Columbio. Com-	Sali di telluro. " 304
posti binarj e salini di	Zolfato di telluro. ivi
questo metallo. " 275	Nitrato di telluro. 305
Cloruro di tantalo. . . . " 277	Tellurati. " ivi
Zolfuro di tantalo. . . . " ivi	CAPITOLO XIV.
Acido tantallico. " ivi	Antimonio. Composti bi-
Ossido di tantalo. " 279	narj e salini di que-
Tantaliti. " ivi	sto metallo. " 306
Ibro-tantalo. " 280	Sub-ossido d'antimonio. . . 310
Tantalite. " ivi	Protossido d'antimonio. . . ivi
Analisi delle sostanze tan-	Acido antimonioso. 312
talifere. " 281	Acido antimonico. 313
CAPITOLO XII.	Protocloro d'antimonio. . . 314
Titanio. Composti binarj	Ossicloruro d'antimonio. . . 318
e salini di questo me-	Percloruro d'antimonio. . . ivi
talto. " ivi	Bromuro d'antimonio. . . 319
Protossido di titanio. . . 282	Ioduro d'antimonio. 320
Acido titanico. " 284	Proto-zolfuro d'antimonio. . . ivi
Cloruro di titanio. " 286	Dento-zolfuro d'antimo-
Fluoruro di titanio. . . . " ivi	nio. " 321
Zolfuro di titanio. " 287	Perzolfuro d'antimonio. . . 322
Sali di titanio. " 288	Ossizolfuri d'antimonio. . . ivi

Kermes minerale e zolfo dorato d'antimonio	Pag. 324
Zolfo dorato d'antimonio	" 330
Jodo-zolfuro d'antimonio	ivi
Seleniuro di antimonio.	" 331
Sali d'antimonio	ivi
Antimoniati	" 332
Antimoniati	" 335
Leghe d'antimonio	" 337
Analisi delle sostanze antimonifere	" 339

CAPITOLO XV.

Cromo. Composti binarij e saloi di questo metallo	" 342
Protossido di cromo.	" 344
Deutossido di cromo.	" 347
Acido cromatico.	" 348
Proto cloruro di cromo.	" 349
Percloruro di cromo.	" 350
Bromuro di cromo	ivi
Zolfuro di cromo.	ivi
Sali di cromo	" 351
Cromati	" 352
Cromato di potassa	" 354
Bi-cromato di potassa.	" 354
Cromiti	" 356
Analisi delle sostanze cromifere	" 358

CAPITOLO XVI.

Urano. Composti binarij e salini di questo metallo	" 359
Protossido d'urano	" 360
Perossido d'urano	" 361
Protocloruro d'urano.	" 366
Percloruro d'urano	ivi
Perbromuro d'urano.	" 367
Zolfuro d'urano	ivi
Perzolfuro d'urano	ivi
Ossizolfuro d'urano	" 368
Sali d'urano	ivi
Zolfato di protossido d'urano	" 369
Zolfato di deutossido d'urano	ivi

Selenito di deutossido d'urano	Pag. 371
Nitrato di perossido d'urano	" 371
Fosfato di perossido d'urano	" 372
Uranite d'urano. Uranite gialla	" 373
Calcolite. Uranite verde.	" 373
Carbonato di protossido d'urano	" 374
Carbonato di deutossido d'urano	" 374
Silicati d'urano	" 375
Uranati	" 375
Analisi delle sostanze uranifere	" 375

CAPITOLO XVII.

Rame. Composti binarij e salini di questo metallo	" 377
Protossido di rame	" 380
Deutossido di rame	" 381
Tritossido di rame	" 383
Protocloruro di rame.	" 384
Bicloruro di rame	" 385
Bromuro di rame	" 386
Bibromuro di rame	ivi
Ioduro di rame	" 387
Protosolfuro di rame.	ivi
Bisolfuro di rame	" 388
Rame zolfurato piritoso.	ivi
Rame grigio	" 390
Seleniuro di rame	" 391
Fosfuro di rame	" 392
Arseniuri di rame	ivi
Sali di rame	" 393
Zolfato di deutossido di rame	" 394
Selenito di deutossido di rame	" 395
Nitrato di deutossido di rame	" 396
Fosfato di rame	" 397
Arseniati di rame	" 398
Protocarbonato di rame.	" 400
Carbonato di rame	ivi

Silicati di rame	Pag. 403	Nitrato di bismuto. Pag. 474	
Leghe di rame	404	Fosfato di bismuto	ivi
Ottone	405	Silicato di bismuto	475
Bronzo	410	Leghe di bismuto	ivi
Stagatura del rame.	421	Analisi delle sostanze bi-	
Packfoug o rame bianco		smutifere.	477
della China	427	CAPITOLO XX.	
Leghe di rame e d'an-		Mercurio. Composti bi-	
timonio	428	oarj e salini di que-	
Analisi delle sostanze cu-		sto metallo	ivi
prifere	ivi	Protossido di mercurio.	479
CAPITOLO XVIII.		Deutossido o perossido	
Piombo. Composti binarj e		di mercurio.	480
salini di questo metallo	430	Protocloruro di mercu-	
Protossido di piombo.	434	rio.	481
Perossido. od ossido pu-		Deutocloruro di mercurio.	
lice di piombo	440	Sublimato corrosivo.	483
Minio	441	Bromuro di mercurio.	490
Cloruro di piombo	443	Bibromuro di mercurio.	ivi
Joduro di piombo	445	Joduro verde, Joduro di	
Zolfuro di piombo	446	mercurio.	491
Seleniuro. di piombo.	449	Joduro giallo sesqui jo-	
Fosforo di piombo	ivi	duro di mercurio.	492
Arseniuro di piombo.	450	Joduro rosso, Bi-joduro	
Leghe di piombo	ivi	di mercurio.	ivi
Sali di piombo	453	Protozolfuro di mercurio.	496
Zolfato di piombo	454	Deutozolfuro di mercu-	
Nitrato di piombo	456	rio. Cinabro	ivi
Fosfato di piombo	457	Seleoiuro di mercurio.	504
Arseniato di piombo.	459	Fosforo di mercurio.	ivi
Carbonato di piombo.	460	Arseniuro di mercurio.	505
Silicato di piombo	461	Idruri ammoniacali di	
Borato di piombo	462	mercurio	ivi
Cromato di piombo	465	Ammoniuro di mercurio.	507
Molibdato di piombo.	467	Amalgame	508
Piombo gomma	ivi	Sali di mercurio	509
Analisi delle sostanze		Zolfati di mercurio.	510
piombifere	ivi	Protonitrato di mercurio	ivi
CAPITOLO XIX.		Deuto-nitrato di mercu-	
Bismuto. Composti binarj		rio	512
e salini di questo me-		Sotto nitrato di peros-	
tallo	469	sido di mercurio e d'am-	
Ossido di bismuto	471	moniacca	514
Zolfuro di bismuto	ivi	Cromato di protossido di	
Cloruro di bismuto	472	mercurio	515
Sali di bismuto	473	Analisi delle sostanze mer-	
Zolfato di bismuto	ivi	curifere	ivi

CAPITOLO XXI.

<i>Argento. Composti binarj e salini di questo metallo</i>	<i>Pag.</i>	<i>517</i>
Ossido d'argento	518	
Cloruro d'argento	519	
Bromuro d'argento	522	
Ioduro d'argento	523	
Zolfuro d'argento	ivi	
Argento rosso	524	
Seleniuro d'argento	525	
Fosfuro d'argento	526	
Arseniuro d'argento	527	
Argento fulminante	ivi	
Sali d'argento	528	
Zolfato d'argento	529	
Ipozolfato d'argento	530	
Nitrato d'argento	ivi	
Arseniato d'argento	531	
Arsenito d'argento	532	
Fosfato d'argento	ivi	
<u>Pirofosfato d'argento</u>	<u>ivi</u>	
<u>Carbonato d'argento</u>	<u>533</u>	
<u>Borato d'argento</u>	<u>534</u>	
<u>Cromato d'argento</u>	<u>ivi</u>	
<u>Leghe d'argento</u>	<u>ivi</u>	
<u>Analisi delle sostanze argentifere</u>	<u>536</u>	

CAPITOLO XXII.

<i>Oro. Composti binarj e salini di questo metallo</i>	<i>545</i>
Protossido d'oro	549
Perossido d'oro. — Acido aurico	550
Protocloruro d'oro	551
Percloruro d'oro	ivi
Ioduro d'oro	554
Zolfuro d'oro	555
Fosfuro d'oro	557
Arseniuro d'oro	ivi
Oro fulminante	ivi
Porpora del cassio	559
Leghe d'oro	563
<u>Analisi delle sostanze aurifere</u>	<u>565</u>

CAPITOLO XXIII.

<i>Osmio. Composti binarj</i>	
-------------------------------	--

e salini di questo metallo

Pag. 572

Sali d'osmio

580

CAPITOLO XXIV.

Iridio. Composti binarj e salini di questo metallo

ivi

Protossido d'iridio

582

Sesquiossido d'iridio

583

Biossido d'iridio

584

Tritossido d'iridio

ivi

Cloruro d'iridio

ivi

Sesquicloruro d'iridio

585

Bicloruro d'iridio

586

Zolfuro d'iridio

588

Fosfuro d'iridio

ivi

Carburo d'iridio

589

Leghe d'iridio

ivi

Sali d'iridio

ivi

CAPITOLO XXV.

Palladio. Composti binarj e salini di questo metallo

590

Ossido di palladio

592

Biossido di palladio

ivi

Protocloruro di palladio

593

Bicloruro di palladio

594

Zolfuro di palladio

ivi

Seleniuro di palladio

595

Cianuro di palladio

ivi

Bicicnuro di palladio

ivi

Carburo di palladio

ivi

Leghe di palladio

596

Sali di palladio

ivi

CAPITOLO XXVI.

Rodio. Composti binarj e salini di questo metallo

597

CAPITOLO XXVII.

Platino. Composti binarj e salini di questo metallo

601

Protossido di platino

605

Perossido di platino

ivi

Cloruro di platino

606

Bicloruro di platino

607

Zolfuro di platino

611

Leghe di platino

613

Sali di platino

614

Analisi delle sostanze platinifere

615



